FEB 10 1921

FEB 2- 1921

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE
STOCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG
VON

S. ARRHENIUS in Stockholm, E. BECKMANN in Grosslichterfelde, G. BREDIG in Karlsruhe i. B. E. COHEN in Utrecht, H. GOLDSCHMIDT in Kristiania, F. HABER in Dahlem, A. HANTZSCH in Leipzig, A. HORSTMANN in Heidelberg, M. LE BLANC in Leipzig, H. LE CHATELIER in Paris, O. LEHMANN in Karlsruhe, W. NERNST in Berlin, A. A. NOYES in Boston, O. PETTERSSON in Stockholm, L. PFAUNDLER in Graz, TH. W. RICHARDS in Cambridge, R. SCHIFF in Pisa, T. E. THORPE in London, P. WALDEN in Rostock, R. WEGSCHEIDER in Wien SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

CHEMICAL LIBRARY
GENERAL LIBRARY
FEB -5 1921
UNIV. OF MICH.

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD
EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCIV. BAND, 5./6. HEFT

MIT 68 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
1920

Ausgegeben am 14. Mai 1920.

Inhalt.

Seite

Emil Kohlweiler, Konstitution und Konfiguration der Atome 513
E. Staechelin, Untersuchungen an Farbstoffketten. (Mit 33 Figuren im Text) . 542
Mario Basto Wagner, Thermodynamik der Mischungen. Erster Teil 592
L. Berényi, Prüfung der Polányischen Theorie der Adsorption. (Mit 18 Figuren im Text) 628
Otto Liesche, Graphische Darstellung chemischer Verbindungen und Reaktionen im Gibbsschen Dreieck. (Mit 16 Figuren im Text). 663
L. Smith, Die Bildungsweise der Chlorhydrine. III. Mitteilung: Temperatur und Isomerenbildung. (Mit einer Kurventafel) 691
L. Smith, Über das β-Monochlorhydrin des Glycerins 723
Rudolf Wegscheider, Über einige Formeln der Thermodynamik 739
Titel und Inhaltsverzeichnis des vierundneunzigsten Bandes der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Spektralröhren
neue Form nach Dorn für Quer- und Längsdurchsicht und zur Beobachtung des Anoden- od. Kathodenlichtes. Mit Zylinderelektroden und allen Gasen und Edelgasen

Infolge neuer Darstellungsmethode mit
NEON
Mark 18.—

Vakuumröhren
Physiko-chemische Apparate
Thermometer
Normal-Meßgeräte

Leipziger Glasinstrumentenfabrik
ROBERT GOETZE, LEIPZIG, NÜRNBERGER STR. 56
Eigene Filialwerkstätte in Halle a. S., Bergstraße 6
Glastechnisch-mechanische Werkstätten

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

In unserem Verlage ist bisher erschienen vom

Handbuch der allgemeinen Chemie

herausgegeben von

Prof. Dr. **W. Ostwald** und Prof. Dr. **Carl Drucker**

Band I. **Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft** von Wilhelm Ostwald. 120 Seiten.
Geheftet M. 11.70, gebunden M. 21.60

Band II. **Die Edelgase** von William Ramsay und Dr. George Rudorf. VIII und 416 Seiten. Geheftet M. 46.80, gebunden M. 59.20

Band III. **Die Eigenschaften der Gase.** Kinetische Theorie — Zustandsgleichung von J. P. Kuenen-Leiden. VIII und 448 Seiten.
Geheftet M. 65.—, gebunden M. 77.60

Weitere Bände in Vorbereitung.

Konstitution und Konfiguration der Atome[1].

Von

Emil Kohlweiler-Stuttgart.

(Mit 6 Tabellen im Text.)

(Eingegangen am 2. 10. 19.)

I. Einleitung.

Das von mir aufgestellte Atommodell[2]) basiert

1. auf den Tatsachen des radioaktiven Atomzerfalls,

2. auf valenzchemischen Daten und ihren im periodischen System der Elemente zum Ausdruck gebrachten Gesetzmässigkeiten,

3. auf der eine Beziehung zwischen den beiden ersten Punkten gebenden Verschiebungsregel von Fajans und Soddy.

Die weitgehenden Konsequenzen, die aus dem gegebenen Atombau betreff Verhalten und Funktion der Atome gezogen werden können, die Anwendung meiner Theorie der Atomkonstitution zur Klärung vorzüglich chemischer Probleme und Tatsachen und somit ihre Verwertung zur Bildung einer Atomstrukturchemie zeigen in eingehender Weise meine beiden letzten Arbeiten[3]).

Die vorliegende Studie will nun eine im Prinzip kleine, betreff der daraus zu ziehenden Folgerungen aber bedeutende Revision und Verfeinerung meiner atomstrukturchemischen Anschauungen und Ideen, eine wesentliche Verbesserung und Erweiterung meines Atommodells bringen. Es soll aber gleich hervorgehoben werden, dass die einzuführenden Änderungen meiner Atombautheorie, die sich vorzüglich auf den inneren Kernteil der Atome und nur teilweise und hier lediglich in sekundärer Art auf die Mittelzone und äussere Elektronensphäre

[1]) Teilweise vorgetragen in der Sitzung der Stuttgarter Chemischen Gesellschaft am 27. VI. 1919. Vgl. auch Physik. Zeitschr. 21 (1920).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 714 (1918) u. **93**, 1 (1918).

[3]) Loc. cit. **93**, 1 (1918) u. **93**, 113 (1919).

der Atome beziehen, dass diese Änderungen die Prinzipien meiner bereits gegebenen Ausführungen über chemische Bindung, Wertigkeit, elektrochemisches Verhalten der Elemente usw. in keiner Weise beeinträchtigen oder gar umstossen, und dass durch sie vor allem die Valenzsystemtheorie und die mit ihr zusammenhängenden Theorien meiner Atomstrukturlehre lediglich in positivem Sinn, erweiternd und verfeinernd betroffen werden.

II. Konstitution und Konfiguration der Atome.

Die leitenden Prinzipien der vorzunehmenden Korrektur meines Atommodells bilden einmal die Unzulänglichkeit des aufgestellten Modells in bezug auf die Vertreter der Gruppe VIII des periodischen Systems und die Glieder der seltenen Erden, sodann der durch das Atommodell nicht fixierte wesentliche Unterschied der Elemente der A- und B-Reihen[1]) des periodischen Systems und endlich sein Versagen betreff eine Erklärung der durchaus kontinuierlichen Änderung der Röntgenspektra der Elemente aus dem Atombau.

Ehe ich zur Ableitung und Anwendung des neuen Atommodells[2]) übergehe, seien kurz die wichtigsten Daten der Änderung zusammengestellt.

Im Unterschied zu meinen früher dargelegten Anschauungen über die Bausteine der Atome nehme ich an, dass nur ein Teil der positiven Ladung des Kerns an Massepartikelchen mit je 2 Einheiten [(2)] gebunden ist, und dass der andere Teil der positiven Elektrizität sich an Partikelchen mit der Masse 1 kettet, wobei immer 2 solcher Partikelchen mit 1 Elektron in Kombination treten [$(2^{\pm+})$]. Gleichermassen polymerisieren sich die Partikelchen (2^{+}) zu Gebilden (4^{++}) [α-Partikelchen]. Weiter treten 5 $(2^{\pm+})$-Systeme mit 5 Elektronen zu Gebilden $(2^{\pm\pm})$ zusammen, die in der Reihe der seltenen Erden ihre Rolle zu spielen haben. Ausser den Komplexen (4^{++}), $(2^{\pm+})$ und $(2^{\pm\pm})$ besitzt der innere Atomteil eine kleine Anzahl von indirekt gebundenen Elektronen. Der Überschuss der gesamten positiven Quanten über die negativen im inneren Teil des Atoms wird kompensiert durch ein äusseres Elektronensystem mit einer entsprechenden Anzahl von negativen Korpuskeln. Dies ist in groben Zügen der Bau der schwer-

---

[1]) Vgl. hierüber loc. cit. **92**, 694 (1918).

[2]) Dasselbe hat durch die Stickstoffzerlegung Rutherfords und die damit zusammenhängenden Versuche zunächst für die ersten Elemente des periodischen Systems bereits eine hervorragende und glänzende experimentelle Bestätigung erfahren.

sten Atome; für die einfachen Atome variiert derselbe in noch festzulegender Art und Weise.

Wir differenzieren das Atom nun mit Rutherford in den sehr kleinen Kern, der aus Masse mit positiven Elektrizitätsquanten und negativen Korpuskeln besteht und einen Überschuss an positiv elektrischer Ladung aufweist, und in das in relativ grossem Abstand vom Atommittelpunkt schwingende äussere Elektronensystem. Die Zahl der in diesem Elektronensystem befindlichen Korpuskeln ist gleich dem Überschuss der positiven Quanten über die negativen Kernquanten, welche Differenz im folgenden kurz mit „Kerndifferenz" bezeichnet werden möge.

Das äussere Elektronensystem ist der Sitz lediglich zahlreicher physikalischer Erscheinungen der Materie, während sämtliche chemischen Vorgänge und ausserdem noch eine grosse Zahl physikalischer Phänome, wie alle von der Masse abhängigen Erscheinungen, in dem Kern ihren Ursprung haben, welcher Kern indirekt auch die physikalischen Erscheinungen der äussern Elektronensphäre bedingt, da diese selbst ja von der positiven Kernladung bestimmt ist. Während somit die Kernelektronen an der Herausbildung der typischen, unveränderlichen Eigenschaften eines Stoffs beteiligt sind, bedingt eine Variation der äussern Korpuskeln lediglich eine Änderung der physikalischen Zustände bei gleichbleibender stofflicher Beschaffenheit.

Die aktiven Vorgänge sind, ganz den Tatsachen entsprechend, im äussern Teil des Kerns lokalisiert.

Das äussere Elektronensystem, welches das Atom als Ganzes elektrisch neutral erscheinen lässt, und das den genialen Bohrschen Ansätzen gehorcht, gliedert sich in verschiedene konzentrische Systeme, deren Elektronenzahl durch die Arbeiten[1]) der Herren Debije und Vegard für die innersten (1- bis 3-quantigen *K*-, *L*- und *M*-)Ringe ermittelt wurde.

Im Kern unterscheiden wir einmal den Zentralteil (oder eigentlichen Kern) von der sog. Mittelzone des Kerns. Der Zentralteil jedes Atoms besitzt ein Zentrum, das entweder ein Heliumkern (wie bei den Isotopen der Elemente, die der Entwicklungsreihe des Uran angehören) oder ein Wasserstoffmolekülkern (Isotope der *Th*-Reihe) bildet. Abgesehen von den am einfachsten gebauten Atomen, ordnen sich um dieses Zentrum die 4++-, 2±+-, 2±±-Systeme und etliche Elektronen

[1]) Physik. Zeitschr. **18**, 276 (1917); Verh. d. d. Physik. Ges. 328 (1917), 344 (1917); Physik. Zeitschr. **20**, 92 (1919).

an, um mit dem Zentrum den Zentralteil zu formieren. Bis zum erstmaligen Auftreten von Alternationen (Platz 17) entwickeln sich sämtliche geradwertigen und alle ungeradwertigen Elemente je aus dem vorhergehenden gerad- bzw. ungeradwertigen Element durch Addition eines *He*-Kerns zum Zentralteil des Atoms, wobei jedes Element aus 2 Isotopen besteht, und zwar einer *Th*-Komponente (H_2^{++}-Zentrum) und einer *U*-Komponente (He^{++}-Zentrum).

Die Kernelektronen, die den alternierenden Verlauf in der Entwicklung der Materie bedingen, treten je zu zweien mit einem 4^{++}-System zu neutralen Systemen zusammen, welche neutralen Systeme an den entsprechenden Stellen im Zentralteil eingebaut sind. Die übrigen positiven Ladungen der 4^{++}-Systeme treten sodann, mit Ausnahme der beiden, die bei den Isotopen der Elemente, die der Uranreihe angehören, in das Zentrum des Atoms rücken, soweit möglich, zu Gruppen von je 8 positiven Ladungseinheiten (und 16 Masseneinheiten) um das Zentrum (4^{++}-System, *He*-Kern bzw. 2^{++}-System, H_2-Kern) zusammen, was daraus gefolgert wird, dass beim Gang durchs periodische System stets nach 8 Elementen analoge Elemente kommen, und dass auch beim Atomzerfall nach einer (in bezug auf die Abgabe von Elektronen) Mehremission von 4 α-Partikelchen (8 positiven Quanten) analoge Elemente wiederkehren. Die nun noch übrig bleibenden ungruppierten positiven Ladungen der (4^{++})-Systeme ordnen sich in einem Ring (als Mittelzone des Atoms) um den Zentralteil und bedingen den Gruppencharakter, die maximale Wertigkeit der Elemente. Diese Mittelzone ist für alle engeren Analoga (*Ca*, *Sr*, *Ba* z. B.) gleich [für die Analoga zweiter Ordnung (*Ca* und *Zn* z. B.) differiert sie um 8 Einheiten; vgl. darüber später], während der Zentralteil verschiedenen Bau besitzt. Zu dieser Mittelzone tritt wahrscheinlich bei Valenzwechselerscheinungen eine der Grösse der Wertigkeitswechsel entsprechende Zahl von Elektronen aus dem äussern System. Röntgenspektren und Neutralsysteme des Kerns legen diese Änderung[1]) nahe. Des weiteren besitzen die Elemente von der Nummer 27 (*Co*) an im Zentralteil des Atoms eine wechselnde Anzahl von Systemen ($2^{\pm+}$) (einfach positiven Wasserstoffmolekülen, H_2^+) und die Elemente oberhalb der seltenen Erden im periodischen System noch 5 Systeme ($2^{\pm\pm}$) neutrale Wasserstoffmoleküle H_2).

Das schwerste bekannte Atom, das Atom des Elements U_1, besitzt demnach 238 Masseneinheiten, 144 positive und ebensoviele negative

[1]) Vgl. Loc. cit. **93**, 10 (1918).

Quanten, von denen 92 in der äusseren Elektronensphäre schwingen, um teilweise bei Valenzwechseln gegen die Mittelzone zu rücken. Der Kern zählt 52 negative Korpuskeln und sämtliche positiven Ladungen, und die Kerndifferenz ist somit $144 - 52 = 92$, gleich der Element- bzw. Plejadennummer. Das Zentrum des Kerns bildet ein *He*-Kern mit 2 positiven Ladungen. Um diesen Kern ordnen sich die positiven Kerngruppen von je 8 positiven Quanten, die Wasserstoffsysteme und die neutralen Systeme sowie endlich die Partikelchen der Mittelzone. Die 52 negativen und abzüglich des Zentrums $144 - 2 = 142$ positiven Ladungen verteilen sich auf diese Komplexe folgendermassen: U_1 besitzt 20 $(2^{\pm+})$-Systeme und 5 $(2^{\pm\pm})$-Komplexe mit zusammen 50 positiven und 30 negativen Quanten. Die restierenden $52 - 30 = 22$ negativen Quanten korrespondieren als Alternationselektronen mit 22 positiven Ladungen (11 (4^{++})-Systemen), neutrale Systeme bildend. Es bleiben somit $142 - 50 - 22 = 70$ positive Quanten. Diese bilden 8 positive Kerngruppen zu je 8 Ladungseinheiten und die übrigen $70 - 8 \cdot 8 = 6$ Ladungen (3 $[4^{++}]$-Systeme) bilden die Mittelzone und bedingen die maximale Wertigkeit, den Gruppencharakter des Uran.

Für das Thorium gestaltet sich der Atombau beispielsweise folgendermassen: Im Zentrum befindet sich ein Wasserstoffmolekülkern mit 2 positiven Ladungen. Der übrige Kernteil enthält 20 $(2^{\pm+})$-Systeme, 5 $(2^{\pm\pm})$-Komplexe, 8 positive Kerngruppen mit je 8 positiven Ladungen, 22 neutrale Systeme mit 22 Elektronen und 22 positiven Ladungen. Die Mittelzone zählt 4 positive Ladungen und das äussere Elektronensystem 90 Einheiten, von denen 4 im Maximum als Valenzelektronen in die Mittelzone übertreten können.

Die gesamte Atommasse beträgt $(1 + 20 + 5 + 8 \cdot 8 + 22 + 4) \cdot 2 = 232$ Einheiten, die positive Kernladung ist $(2 + 20 \cdot 2 + 5 \cdot 2 + 8 \cdot 8 + 22 + 4) = 142$, die negative $20 \cdot 1 + 5 \cdot 2 + 22 = 52$, so dass sich die Kerndifferenz zu $142 - 52 = 90$, d. h. als gleich der Elementnummer ergibt.

Der Ausspruch, dass ein moderner Konzertflügel im Vergleich mit dem Bau eines Atoms ein sehr einfacher Mechanismus sei, wird durch die gegebenen Atommodelle in weitgehendem Masse berechtigt, wenigstens für die schwersten Atome, für die Elemente mit hohen Elementnummern. Mit abnehmender Elementnummer wird auch der Atombau immer weniger kompliziert. So verschwinden aus dem Atomgebäude zunächst (4^{++})-Systeme und Elektronen und auch weiterhin nimmt für je 2 Gruppenplätze die Zahl der Systeme (4^{++}) mitunter auch die Zahl der Elektronen (Alternationen) ab. Mit dem letzten

Triplett der Gruppe VIII verschwinden die H_2^+-Komplexe aus dem Atombau, während die H_2-Systeme bereits in der Reihe der seltenen Erden zum letztenmal aufgetreten sind. Die einfachsten Atome endlich ermangeln eines eigentlichen Kerns, gebildet aus Gruppen mit je 4 (4^{++})-Systemen und besitzen im einfachsten Fall lediglich ein Zentrum mit 2 positiven Ladungen, das zunächst noch von einer reich ausgebauten Mittelzone umkleidet ist (*Mg*, 24), die bis zum Helium aber völlig verschwindet, so dass *He* lediglich einen Kern mit 2 positiven Ladungen und 2 Elektronen in der äussersten Elektronenzone besitzt.

Isotope ein und derselben Entwicklungsreihe (*U*-Reihe oder *Th*-Reihe) besitzen verschiedene Atommassen, positive und negative Quanten, derart, dass das Differenzverhältnis dieser Grössen für 2 Isotope 2 : 1 : 1 ist.[1]) Isotope der beiden verschiedenen Entwicklungsreihen haben teilweise bei gleicher positiver und negativer Ladung Atommassen, die um 2 (bzw. 4, 6 usw.) Einheiten differieren; sie unterscheiden sich lediglich durch das Kernzentrum. Immer aber haben Isotope dieselbe Kerndifferenz.

Die Annahme, dass sämtliche Elemente (*He*, *H*[?], wohl auch *O* und *N* ausgenommen) Isotopengemische darstellen, deren Komponenten bezogen auf $He = 4$ ganzzahlige, gerade Atomgewichte besitzen, folgt als Analogieschluss einmal aus den Tatsachen, dass nicht nur im Rahmen der Radioaktivität Isotopie experimentell festgestellt wurde, sondern dass auch Thomson das Neon ($20 \cdot 2$) als Isotopengemisch zweier Gase mit den Atommassen 20 und 22 identifizierte, und zum andern ist diese Annahme durch die unregelmässigen Sprünge der Atomgewichte von Element zu Element gegenüber der gesetzmässigen Variation der Hochfrequenzspektren sehr nahegelegt. Falls die technischen Schwierigkeiten an der Stuttgarter Technischen Hochschule es gestatten, wird in kurzem daselbst versucht werden, Elemente in ihre Isotopen zu zerlegen.

Solange in die Entwicklung der Materie keine Alternationen hereinspielen, wie dies bei den ersten Elementen des periodischen Systems der Fall ist (vgl. hierüber noch weiter unten und besonders Tabelle 2), bestehen die Elemente je aus einem Glied der Thorreihe und einem Glied der Uranreihe, wobei das Atomgewicht der Thorisotopen für die ungeraden Gruppen und der Uranisotopen für die geraden Gruppen die zum ermittelten Atomgewicht des betreffenden Elements nächst

[1]) Loc. cit. **92**, 706 (1918).

niedere gerade Zahl, das Atomgewicht der Thorisotope der geraden Gruppen und der Urankomponenten der ungeraden Gruppen die zum ermittelten Atomgewicht nächst höhere gerade Zahl ist. Je nachdem das ermittelte Atomgewicht näher bei dem einen oder anderen Wert liegt, dominiert das Thor- oder Uranisotop. Bei *B*, *F* oder *Na* müssen somit beide Komponenten gleich stark vertreten sein, bei *O* und *C* z. B. muss das Uranisotop (die Komponente mit dem *He*-Kernzentrum) und bei *N* z. B. muss die *Th*-Komponente (das Isotop mit dem Wasserstoffmolekülkernzentrum) mindestens stark dominieren.[1])

Die Komponenten stehen in konstantem Verhältnis, so dass die Plejadenatomgewichte nicht variieren.

III. Ableitung des erweiterten Atommodells.

Zunächst nehmen wir an, die 16 Glieder der seltenen Erden von *La* bis *Tu* II beanspruchen 2 Gruppenplätze und die 3 Tripletts der Gruppe VIII belegen je einen Gruppenplatz im System, welche Annahme sich auf die Tatsache stützt, dass die Glieder dieser 4 Elementkaskaden, ohne analoges Verhalten zu zeigen, sehr wenig differenzierte Eigenschaften und dieselbe Maxivalenzzahl besitzen.

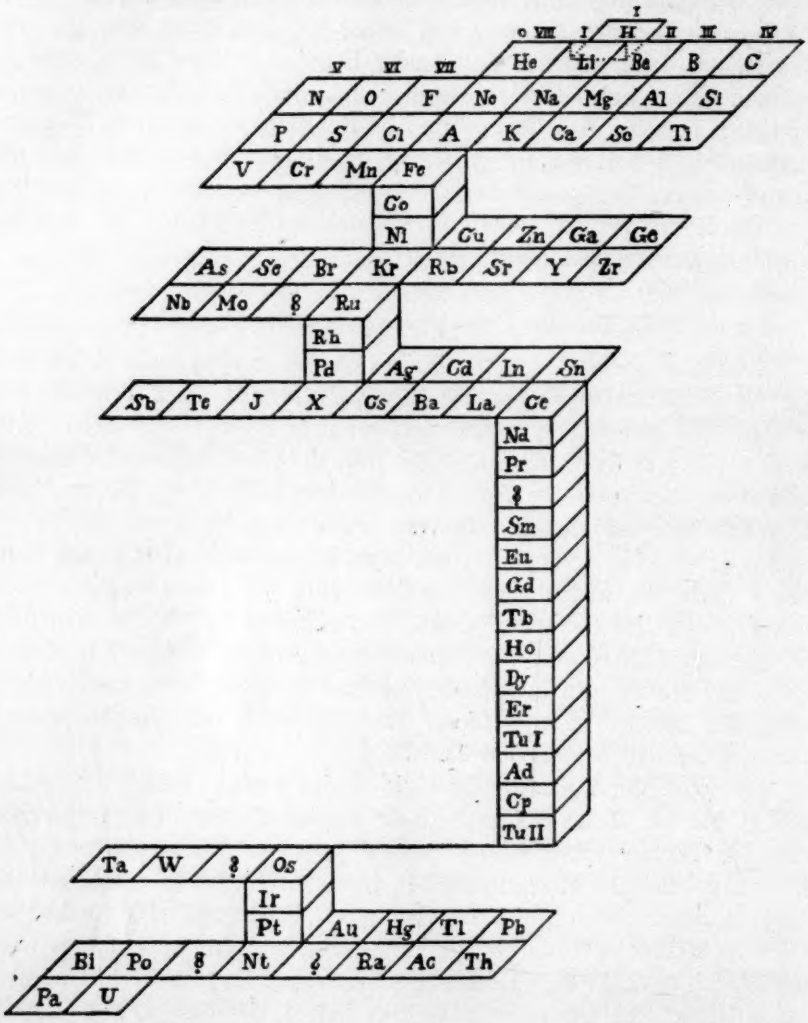
Während die Analoga bei grossen Atomgewichtsdifferenzen ähnliches Verhalten zeigen, unterscheiden sich die „Kaskadenelemente“ (die Tripletts der Gruppe VIII und die seltenen Erden) bei kleinen Atomgewichtsdifferenzen nur um einen minimalen Wert. Sie ahmen somit gewissermassen innerhalb desselben Gruppenplatzes die Erscheinung der Analogie nach. Dieser Tatsache entspricht die Anordnung des periodischen Systems in Tabelle 1.

Analogie der Elemente ist, wie meine vorhergehenden Arbeiten gezeigt haben, atomstrukturell darin begründet, dass die Atomkerne analoger Atome verschiedene Anzahl positiver Kerngruppen zu je 8 Ladungs- und 16 Masseneinheiten besitzen; Elemente verschiedener Gruppen unterscheiden sich im Bau ihrer Mittelzonen. Die Kaskadenelemente können sich nun infolge ihrer geringen Atommassendifferenzen nicht durch die Zahl ihrer Kerngruppen unterscheiden; weiterhin müssen sie, entsprechend ihrem analogen Verhalten, identische Mittelzonen

[1]) Anmerkung nach Abschluss der Arbeit: Aus diesem Grunde ist es sehr unzweckmässig und von vornherein als aussichtslos zu bezeichnen, Sauerstoff in seine Isotopen zu zerlegen. Ein diesbezügliches negatives Ergebnis besagt, wie auch im Falle H_3, nichts (vgl. Ann. d. Phys. Bd. 59, 3. H., 1919). Vgl. hierzu sodann die neuesten Ergebnisse der Rutherfordschen Forschungen betreff H+-Strahlen, sowie meine Abhandlungen, die in der Physik. Zeitschr. 21 (1920) erscheinen werden.

Tabelle 1.

Räumliche Anordnung des periodischen Systems.



besitzen und infolgedessen dieselbe Zahl positiver Ladungen in Systemen (4++) aufweisen. Somit müssen die Kaskadenelemente eine Entwicklungsstufe der Materie nach einer dritten Richtung darstellen, für die wir annehmen werden, dass sie durch Einlagerung von Wasserstoffkomplexen inszeniert wird. Wir werden diesem Verhalten der Materie

dadurch gerecht, und entgehen so gleichzeitig der unbefriedigenden Einordnung mehrerer Elemente auf einen Platz, wie sie das gewöhnliche periodische System zeigt, dass wir dem periodischen System eine räumliche Anordnung geben, derart, dass auf der Querachse eines räumlichen Koordinatensystems die Gruppen(-Maxivalenz)-Nummern, auf der Längsachse die grossen Atomgewichtssprünge bei gleicher Gruppennummer (aber verschiedener Platznummer) und auf der Vertikalachse die kleinen Atomgewichtsänderungen bei gleicher Gruppennummer (und gleicher Platznummer) [Kaskadenelemente] abgetragen werden. Das gewöhnliche, monoplane System stellt dann lediglich die Vertikalprojektion dieses räumlichen Systems dar, das schematisiert durch Tabelle 1 dargestellt ist. Dieses Schema enthält 92 Elementplätze und 72 Gruppenplätze, welch letztere zunächst für unsere weiteren Betrachtungen allein in Frage kommen. Es erhält also *U* eine um 70 höhere Gruppenplatznummer als *He*.

Bei der „radioaktiven Verschiebung" um 2 Plätze (Emission eines α-Partikelchens) erfolgt nun eine Atomgewichtsabnahme um 4 Einheiten. Wenden wir dieses Verschiebungsgesetz beim Gang durch das ganze periodische System an, so erfolgt bis zum *He* eine Atomgewichtsabnahme von $70 \cdot \frac{4}{2} = 140$ Masseneinheiten bzw. 70 positiven Ladungen. Es müsste daher, da das *He* selbst 4 Masseneinheiten hat, eine völlig kontinuierliche Änderung der Atommasse beim Gang durchs periodische System vorausgesetzt, das Uran I eine Atommasse von $4 + 140 = 144$ haben.

Die Differenz dieses Werts mit der wirklichen Atommasse, $238 - 144 = 94$, ist nun auf 2 Tatsachen zurückzuführen: 1. darauf, dass der Verlauf der Entwicklung der Atome von Element zu Element kein gerader, in einer Richtung fortlaufender ist, sondern ein alternierender, wofür der Atomzerfall durch seinen Wechsel zwischen α- und β-Strahlungen beweisend ist, und 2. darauf, dass Masse verbraucht wird, um die Kaskaden der seltenen Erden und der VIII. Gruppe zu bilden. Die Frage ist nun die: wie verteilt sich der Verbrauch von 94 Masseneinheiten zwischen den Alternationen bzw. deren Kompensation einerseits und der Herausbildung der an 4 Stellen die Zahl 1 übersteigenden Komponenten eines Gruppenplatzes andererseits?

Die Beantwortung dieser Frage lässt sich von verschiedenen Seiten in Angriff nehmen. Wir wollen zunächst versuchen, die Zahl der Alternationen im System zu ermitteln. Zu diesem Ende sei die im Rahmen des radioaktiven Atomzerfalls und bei dem Edelgas Neon

experimentell bewiesene Erscheinung der Isotopie auf sämtliche Elemente übertragen, und wir nehmen an, jedes Element bestehe aus mindestens 2 isotopen Komponenten. Die nächst niedere bzw. die nächst höhere gerade und ganze Zahl zum Atomgewicht des betreffenden Elements (der Isotopenmischung) gibt dann die Atomgewichte der beiden isotopen Komponenten, die, wie alle Isotopen, gerade Atomgewichte besitzen.[1])

Wir entwickeln nun die Atomgewichte je eines Isotopen der Elemente derart, dass wir mit $He = 4$ beginnen und das Atomgewicht einer Atomart jedes folgenden Elements durch Addition von 2 zu dem Atomgewicht des vorhergehenden Elements (eines Isotopen desselben) festlegen, so dass z. B. *Li* das Atomgewicht 6, *Be* das Atomgewicht 8 usw. bekommt. Solange keine Alternationen in Betracht kommen, wird dies so erhaltene gerade Isotopenatomgewicht die dem wirklichen Atomgewicht des betreffenden Elements nächststehende (höhere oder niedere) gerade Zahl sein. Sind jedoch an einer Stelle des Systems Alternationen vorhanden, so wird das erhaltene Atomgewicht um 2, $2 \cdot 2$, $3 \cdot 2$ usw. Einheiten kleiner sein als die dem eigentlichen Atomgewicht nächststehende gerade Zahl, und wir müssen daher an dem betreffenden Platz mehrere Isotope einreihen, so dass das Atomgewicht des schwersten dieser Isotopen um 2 vermehrt wieder das Atomgewicht eines Isotopen des nächsten Elements ergibt. Diese Methode ist in Tabelle 2 praktisch durchgeführt. Die Zahlen über dem Symbol geben die Gruppenplatznummer, diejenigen unter dem Symbol bedeuten die „eigentlichen Atomgewichte", und die beigesetzten geraden Ziffern fixieren die Atomgewichte der Isotopen, die an der Bildung des betreffenden Elements sicher beteiligt sein müssen. Die Zahl der Alternationen erhalten wir nun, wenn wir unter Ignorierung der Elemente, denen wir keinen besonderen Gruppenplatz im System zugeteilt haben, feststellen, wie oft wir in Tabelle 2 an einem Gruppenplatz mehr als ein Isotop unterbringen müssen, d. h., wievielmal die Atommassendifferenz zwischen den eingeführten Isotopen zweier aufeinander folgender Elemente größer als 2 ist, welchen Wert diese Differenz konstant besitzen müsste im Falle einer geradlinigen, nicht alternierenden Entwicklung der Materie. Die Zahl der so ermittelten Alternationen beträgt, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, 22.[2])

---

[1]) Vgl. hierüber loc. cit. **92**, 702 ff. (1918).

[2]) Es soll darauf hingewiesen werden, dass die eingeführte Methode lediglich über die Zahl der Alternationen Aufschluss gibt, dagegen nicht über den wahren Ort ihres Auftretens, was für unsere Frage aber auch belanglos ist.

Tabelle 2.

	V	VI	VII	VIII 0	I	II	III	IV
					1 *H* 1 1			
A				2 *He* 4 4	3 *Li* 6 6·94	4 *Be* 8 9·1	5 *B* 10 11	6 *C* 12 12
B	7 *N* 14 14	8 *O* 16 16	9 *F* 18 19	10 *Ne* 20 20·2	11 *Na* 22 23	12 *Mg* 24 24·3	13 *Al* 26 27·1	14 *Si* 28 28·3
A	15 *P* 30 31	16 *S* 32 32·1	17 *Cl* 34 35·5	18 *A* 36 39·9	19 *K* 38 38·1	20 *Ca* 40 40·1	21 *Sc* 42 44 45·1	22 *Ti* 46 48 48·1
B	23 *V* 50 51	24 *Cr* 52 52	25 *Mn* 54 54·9	26 *Fe* 56—60 55·8	27 *Cu* 62 63·6	28 *Zn* 64 65·4	29 *Ga* 66 68 69·9	30 *Ge* 70 72 72·5
A	31 *As* 74 75	32 *Se* 76 78 79·2	33 *Br* 80 79·9	34 *Kr* 82 82·9	35 *Rb* 84 85·5	36 *Sr* 86 87·6	37 *Y* 88 88·7	38 *Zr* 90 90·6
B	39 *Nb* 92 93·5	40 *Mo* 94 96 96	41 ? 98 ?	42 *Ru* 100 bis 104 101·7	43 *Ag* 106 107·9	44 *Cd* 108 110 112 112·4	45 *In* 114 114·8	46 *Sn* 116 118 118·7
A	47 *Sb* 120 120·2	48 *Te* 122 124 126 127·5	49 *I* 128 126·9	50 *X* 130 130·2	51 *Cs* 132 132·8	52 *Ba* 134 136 137·4	53 *La* 138 139	54 *Ce* 140 bis 178 140·3
B	55 *Ta* 180 181·5	56 *W* 182 184 184	57 ? 186 188 ?	58 *Os* 190 bis 194 190·9	59 *Au* 196 197·2	60 *Hg* 198 200 204·8	61 *Tl* 202 204 204	62 *Pb* 206 207·2
A	63 *Bi* 208 208	64 *Po* 210 210	65 ? 212 ?	66 *Nt* 214 216 218 220 222 222	67 ? 224 ?	68 *Ra* 226 226	69 *Ac* 228 226	70 *Th* 230 232 232
B	71 *Bv* 234 234	72 *U* 236 238 238·2						

Wir haben eine Kontrolle für die Richtigkeit dieser Methode: Zwischen *Pb* und *U* zeigt unsere Tabelle 6 Alternationen an, und in der Tat sind bei der aktiven Transformation U_1—*RaG* (Bleiisotop mit 206 Masseneinheiten) experimentell 3 vollständige Alternationen, also $3 \cdot 2 = 6$ einfache Alternationen (Emission von 6 β-Partikelchen und infolgedessen weitere Emission von je 1 α-Partikelchen pro 2 β-Teilchen) konstatiert.

Zu demselben Ergebnis kommen wir, wenn wir nach Tabelle 2 die Elemente in 5 Gruppen zerlegen, wieder unter Auslassung der Glieder, die keinen eigenen Gruppenplatz innehaben. Wir erhalten so die Gruppen

I	*He*	(Atomgewicht	4,	Gruppenplatznummer	2)	bis einschl.
	Fe	(„	56,	„	26)	
II	*Cu*	(„	62,	„	27)	bis einschl.
	Ru	(„	100,	„	42)	
III	*Ag*	(„	106,	„	43)	bis einschl.
	Ce	(„	140,	„	54)	
IV	*Ta*	(„	180,	„	55)	bis einschl.
	Os	(„	190,	„	58)	
V	*Au*	(„	196,	„	59)	bis einschl.
	U	(„	238,	„	72).	

In Gruppe I nimmt beim Gang durch $26 - 2 = 24$ Plätze die Atommasse um $56 - 4 = 52$ Einheiten ab; bei geradliniger Entwicklung würde die Abnahme $24 \cdot 2 = 48$ Atommasseneinheiten betragen. Die Masse hat somit um $52 - 48 = 4$ Einheiten mehr abgenommen, was 2 einfachen Alternationen entspricht. Ebenso erhalten wir

für die II. Gruppe $\frac{1}{2}[(100 - 62) - (42 - 27) \cdot 2] = 4$ Alternationen,
„ „ III. „ $\frac{1}{2}[(140 - 106) - (54 - 43) \cdot 2] = 6$ „
„ „ IV. „ $\frac{1}{2}[(190 - 180) - (58 - 55) \cdot 2] = 2$ „
„ „ V. „ $\frac{1}{2}[(238 - 196) - (72 - 59) \cdot 2] = 8$ „

Die Summe der Alternationen beträgt somit $2 + 4 + 6 + 2 + 8 = 22$. Auch hier stimmt die „radioaktive Kontrolle“: Zwischen *Pb* (206, 62) bis *U* (238, 72) ergeben sich $\frac{1}{2}[(238 - 206) - (72 - 62) \cdot 2] = 6$ Alternationen, was mit der Tatsache einer 6maligen Emission von β-Partikelchen übereinstimmt.

Von den oben ermittelten 94 Masseneinheiten, die sich auf Alternationen und Elementkaskaden verteilen, entfallen somit $22 \cdot 2 = 44$ auf die Kompensation von Alternationen. Es verbleiben daher für die $3 \cdot 2$ nicht gerechneten Elemente der Gruppe VIII des Systems und

die ebenfalls ignorierten 14 Glieder der zwischen *Ce* und *Ta* liegenden seltenen Erden $94 - 44 = 50$ Masseneinheiten.

Zu demselben Ergebnis führt die Summierung der Differenzen der Atommassen zwischen den letzten und ersten Gliedern der oben erwähnten 5 Elementengruppen unter Abrechnung von je 2 Masseneinheiten, die beim Übergang von einem Gruppenplatz zum nächsten jedesmal normalerweise benötigt werden. Wir erhalten so zur Herausbildung der Typen *Co* und *Ni* $62\,(Cu) - 56\,(Fe) = 6$ Masseneinheiten weniger 2 für den Übergang aus Platz 26 (*Fe*) zu Platz 27 (*Cu*), also 4 Masseneinheiten. In gleicher Weise erhalten wir für *Rh* und *Pd* $106 - 100 - 2 = 4$, für *Ir* und *Pt* $196 - 190 - 2 = 4$ und für die seltenen Erden zwischen *Ce* und *Ta* $180 - 140 - 2 = 38$ Masseneinheiten. Die Summierung ergibt $38 + 3 \cdot 2 \cdot 2 = 50$ Masseneinheiten.

Da in Gruppe VIII für 2 Elemente, die zu dem normalen hinzutreten, $2 \cdot 2$ Massenpartikelchen verbraucht werden, liegt es nahe, aus Analogie diesen Gang auch auf die seltenen Erden zu übertragen. Wir benötigen so für die 14 Glieder[1]) zwischen *Ce* und *Ta* 28 Masseneinheiten.

Es bleiben somit noch $50 - 28 - 3 \cdot 2 \cdot 2 = 10 = 5 \cdot 2$ Masseneinheiten unterzubringen. Wenden wir nun in der Reihe der seltenen Erden dieselbe Methode an, die wir eben zur Ermittlung der Zahl der Alternationen im System einführten, so ergibt sich folgende Tabelle 3, die ausser Symbol, Elementnummer (die Gruppenplatznummer ist für die 14 letzten Glieder der seltenen Erden gleich der des *Ce*, gleich 54) und Atomgewicht[2]) das Atomgewicht je eines Isotopen bzw., wo es, um für die folgenden Glieder auf der Höhe ihrer Atomgewichte zu bleiben, nötig erscheint, zweier Isotope enthält.

Tabelle 3 zeigt deutlich, dass an 5 Stellen die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern zweier Plejaden die Atommassendifferenz 4 statt nur 2 beträgt. Somit sind an diesen Punkten die übrigen, oben berechneten $5 \cdot 2$ Masseneinheiten unterzubringen.

Wir kommen somit nun zu folgendem Schluss: Jedes Element besteht mindestens aus 2 Isotopen, die bzw. der Thor- und Uranentwicklungsreihe der Materie angehören. Die Differenz der elektrischen Ladungen beider Isotope ist dieselbe. Die Atommassen

---

[1]) Diese Zahl 14 ist auf Grund der Ergebnisse der Röntgenspektroskopie als völlig sicher anzusehen. Für seine liebenswürdigen Mitteilungen betreffs der Röntgenspektra der Elemente möchte ich Herrn Professor v. Laue meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

[2]) Die Werte sind den Tabellen in „Periodische Systeme der Elemente“ von Stefan Meyer, Physik. Zeitschr. XIX, 179 (1918) entnommen.

Tabelle 3.

Ba	*La*	*Ce*	*Nd*[1])	*Pr*	?	*Sm*	*Eu*	*Gd*
56	57	58	59	60	61	62	63	64
137·4	139	140·3	144·3	140·9		150·4	152	157·3
136	138	140	142	144	146	148	152	154
						150		156

Tb	*Ho*[3])	*Dy*	*Er*	*Tu* I	*Ad*	*Cp*	*Tu* II	*Ta*
65	66	67	68	69	70	71	72	73
159·2	163·5	162·5	167·7	168·5	173·5	175		181·5
158	160	164	166	168	170	174	176	180
	162				172		178	

dieser Isotope differieren um 2 Einheiten, infolge ihrer verschiedenen Kernzentren: 2++- bzw. 4++-Kern. Die verschieden starke, aber bei ein und demselben Element konstante Vertretung beider isotoper Komponenten bedingt die nicht ganzzahligen Atomgewichte.

Die ersten Glieder des periodischen Systems (sicher bis zu Element 17) bestehen nur aus diesen beiden Isotopen, die, wie bereits erwähnt wurde, bald gleich stark am Aufbau der Isotopenmischung (des Elements) beteiligt sind (*F*, *Na*, *P*), während in anderen Fällen entweder die Thorkomponente mehr (*N*) oder weniger (*Li*), bzw. das Uranisotop mehr (*O*, *C*, *Ne*) oder weniger (*Al*, *Si*) überwiegt. Es hat den Anschein, als ob im allgemeinen die Uranisotope die stärker vertretenen seien.

Sobald nun Alternationen eintreten, bestehen die Elemente aus mehr wie 2 Isotopen, infolge Auftretens von Isotopen derselben Entwicklungsreihe, deren Atommassendifferenz, positive und negative Ladungsdifferenz sich immer wie 2:1:1 verhalten[2]), und die dieselbe Kerndifferenz besitzen. Das Auftreten dieser Alternationen ist die Ursache dafür, dass die im Rohen regelmässige Veränderung der Atomgewichte der ersten Glieder des Systems später verschwindet. Sehr charakteristisch ist es, dass die sogenannten „Unregelmässigkeiten" des Systems alle in dem Gebiet liegen, in dem bereits Alternationen in Betracht kommen, was nach unserer Theorie tatsächlich so sein muss[3]). Ich habe bereits erwähnt, dass sobald wie möglich versucht

[1]) Hier zeigen sich dieselben „Unregelmässigkeiten" wie bei *Co* und *Ni*, *A* und *K*, *Te* und *J*. Vgl. hierüber loc. cit. **93**, 4 (1918).

[2]) Vgl. loc. cit. **92**, 706 (1918).

[3]) Vgl. loc. cit. **93**, 1 (1918).

werden wird, den direkten experimentellen Beweis für diese Isotopentheorie zu erbringen.

Die Elemente sind aus Partikelchen mit der Masse 2, von denen je 2 wieder zu einem grösseren Komplex zusammentreten, aufgebaut. Von Platz zu Platz wächst die Zahl der Partikelchen 2, die am Elementbau beteiligt sind, um 1 (bzw. für 2 Plätze wächst die Zahl der Teilchen 4 um 1); jede Alternation bedingt ebenfalls eine weitere Zunahme der Zahl der Partikelchen 2 um eine Einheit (bzw. jede doppelte Alternation ergibt ein Mehr eines Teilchens mit der Masse 4); endlich werden für jedes Kaskadenelement ebenfalls Partikelchen mit 2 Masseneinheiten verbraucht, bzw. an 5 Stellen je 2 solcher Partikelchen pro 1 Element. So resultiert die Atommasse des *U*-Isotops 238 als 72·2 (Platzverschiebung) + 22·2 (Alternationskompensation) + 20·2 (Kaskadenelemente) + 5·2 (Kaskadenalternationen), was 238 ergibt.

Die zweite Frage gilt nun der Konstitution dieser 2- bzw. 4-Teilchen.

Die Konstitution der Teilchen, die die Entwicklung der Materie von Gruppenplatz zu Gruppenplatz bedingen, lässt sich aus dem aktiven Verschiebungsgesetz, nach dem eine Wanderung durch 2 Plätze durch Gebilde (4^{++}) bedingt wird, erschliessen: Von Platz zu Platz ändert sich die Atommasse um 2 Einheiten und bei gleichem Elektronengehalt des Kerns die positive Ladung um 1 Einheit (ob praktisch immer nur Doppelsprünge mit (4^{++})-Partikeln in Frage kommen, lässt sich zurzeit nicht entscheiden, ist aber äusserst wahrscheinlich und beeinträchtigt unsere theoretischen Überlegungen nicht).

Der aktive Atomzerfall zeigt weiterhin, dass die Konstitution der die Alternationen kompensierenden Systeme identisch ist mit der der Systeme, welche die gerade Entwicklung von Platz zu Platz im System bedingen: 2^{+}-Systeme (theoretisch; praktisch 4^{++}-Komplexe). Das Uranisotop 238 hat mithin (72 + 22) (2^{+})-Systeme bzw. $\frac{72+22}{2}$ (4^{++})-Systeme im Kern.

Durch Kombination der in dem Verschiebungsgesetz von Fajans und Soddy niedergelegten Ergebnisse des Radiostudiums in puncto Atombau mit den Resultaten der Hochfrequenzspektralforschung, die im Mosleyschen Gesetz gipfeln, ergibt sich zugleich, dass die bekannte Verschiebung einer bestimmten Linie des Röntgenspektrums um 1 „Einheit" dadurch gegeben ist (indirekt, da die physikalischen Eigenschaften vom äusseren Elektronensystem abhängen, das seiner-

seits aber eine Funktion des Kerns ist), dass die Kerndifferenz um 1 Einheit ab- bzw. zunimmt, dass sich im einfachsten Fall also die positive Ladung um 1 Einheit ändert.

Betreffs der Konstitution der 50 Masseneinheiten, die innerhalb der 4 Elementkaskaden verbraucht werden, machen wir nun, um den bestehenden Verhältnissen und Tatsachen in befriedigender Weise gerecht zu werden, folgende Annahmen. Je 2 der 50 Einheiten, die die Ursache der Herausbildung der Kaskaden bilden, sind, wie bereits fixiert wurde, polymerisiert zu Partikelchen zu je 2 Masseneinheiten. Es besitzen mithin die Elemente U_1 bis einschliesslich *Pt* 25 solcher Partikelchen, *Ir* besitzt deren 24, die Elemente *Os* bis *Tu*II haben 23 von den unter Diskussion stehenden Komplexen. Im folgenden nimmt ihre Anzahl pro Element je um 1 Einheit ab, mit Ausnahme zwischen den Elementen 70 und 71, 68 und 69, 66 und 67, 64 und 65, 62 und 63, woselbst je zwei solcher Partikelchen aus dem Atomgebäude verschwinden. *La* bis einschliesslich *Pd* besitzen noch 4, *Rh* hat 3, *Ru* bis einschliesslich *Ni* haben 2, *Co* besitzt 1 solches Partikelchen, und die folgenden Elemente von *Fe* an abwärts ermangeln dieser Bausteine gänzlich.

In bezug auf die Annahmen über die elektrischen Qualitäten dieser Komplexe ziehen wir zwei Tatsachen in Erwägung. Erstens können die Partikelchen nicht zu identifizieren sein mit den Systemen $^1/_2(4^{++})$, d. h. mit den Systemen, die den Entwicklungsgang der Elemente von Gruppenplatz zu Gruppenplatz einschliesslich der Alternationen bewirken, da mit dem Wechsel der Zahl dieser Systeme bzw. ihrer Polymerisationsprodukte (4^{++}) die Eigenschaften der Materie sich wesentlich ändern, was in der Variation der maximalen Wertigkeit prägnant zum Ausdruck kommt, während in der Reihe einer Kaskade der Gruppencharakter, die Höchstwertigkeit gewahrt und erhalten bleibt und der Wechsel der chemischen Eigenschaften von Element zu Element zum Teil ein bereits an die Erscheinung der Isotopie anklingendes Minimum zeigt, ohne jedoch völlig zu verschwinden. Zweitens zeigen jedoch die Röntgenspektren beim Übergang zu den Kaskadenelementen und ebenso innerhalb derselben den gleichen kontinuierlich sich verschiebenden Bau wie in der Reihe der „normalen" Elemente, weshalb das Kriterium, das diese „normalen", einen eigenen Gruppenplatz einnehmenden Elemente differenziert, und das auf Grund der im Rahmen des Atomzerfalls und der Röntgenspektroskopie ermittelten Daten darin besteht, dass die positive Ladung von Element zu Element beim Gang durchs System in der Richtung *U—H* um

1 Einheit bzw. um 1 Einheit mehr wie die negative Ladung abnimmt, weshalb dieses Kriterium auch für die „Kaskadenelemente" beizubehalten ist. Unter Berücksichtigung dieser beiden Punkte, abweichender Bau der den Kaskaden spezifischen Partikelchen im Vergleich zu den theoretischen Systemen (2^{+}) und Abnahme der Kerndifferenz für je 1 aus dem Atombau verschwindendes Partikelchen um 1 Einheit, für 20 Atomtypen somit um 20 Einheiten, unter Berücksichtigung dieser beiden Kriterien nehmen wir nun an, dass die 20 Partikelchen, die, abgesehen von den bereits fixierten 5 Doppelsprüngen in der Kaskade der seltenen Erden, die 20 Kaskadenelemente herausbilden, an ihre 2 Masseneinheiten 2 positive Quanten und 1 negatives Elektron gekettet besitzen: ($2^{\pm+}$)-Systeme. Ebenso wie die α-Partikelchen doppelt positiv geladene *He*-Moleküle darstellen, dürften diese ($2^{\pm+}$)-Systeme mit einfach positiven Wasserstoffmolekülen zu identifizieren sein: Die beiden einfachsten Elemente ergeben die Bausteine der komplexen Erscheinungsformen der Materie.

Da die Röntgenspektren zwischen den 5 Elementpaaren 70 und 71, 68 und 69, 66 und 67, 64 und 65, 62 und 63 nicht analog den Atommassen sozusagen Doppelsprünge zeigen und somit keine Änderung der Kerndifferenz um 2 Einheiten anzeigen, müssen die 5 Partikelchen, die diese Doppelsprünge verursachen, elektrisch neutrale Gebilde sein. Wir nehmen an, es seien Systeme ($2^{\pm\pm}$), neutrale Wasserstoffmoleküle. In Wirklichkeit handelt es sich hier natürlich auch um Alternationen, bestehend in dem Wechsel von Elektroneneinlagerung und Einbau von H_2^{+}-Gebilden. Da die Elektronen jedoch zu ($2^{\pm+}$)-Systemen treten und nicht zu (4^{++})-Partikeln, zeigen sich hier keine doppelten Alternationen und keine Wertigkeitswechsel. In beiden Fällen von Alternationen haben aber die entsprechenden Produkte gleiche Valenzzonen und gleiche Kerndifferenz: Isotopie, wodurch bedingt ist, dass die Reihe der seltenen Erden durch 20 und nicht durch 25 Elemente gebildet wird.

Der Wasserstoff ist nach unserer Theorie mithin in Form von diatomeren Gasmolekülen am Bau der schwereren Atome beteiligt. Dieses Verhalten macht es nun erklärlich, dass der Elementtyp Wasserstoff auch in isoliertem, freiem Zustand in dieser Form existiert, und wir haben somit im H_2-Molekül keine Ausnahme von der Valenzsystemtheorie zu erblicken.

Für die Annahme, dass *H* am Atombau der komplexeren Atome beteiligt ist, spricht z. B. die Tatsache, dass im Spektrum der heissesten Sterne (Aufbausysteme) die *H*-Linien weit überwiegen, da eben nach

unserer Theorie H erst spät zur Elementbildung (beim Element Nr. 27 zum erstenmal) herangezogen und verbraucht wird[1]).

Wir bringen die 14 Glieder der Kaskade der seltenen Erden vorläufig in Gruppe IV unter. Sollten weitere Aufschlüsse über die Wertigkeit dieser Elemente je ergeben, was aber nicht wahrscheinlich ist, dass die Elemente über mehrere Gruppen zu verteilen sind, so werden die hieraus für den Atombau resultierenden Änderungen nur von sehr minimaler und unbedeutender Grösse sein, und die Prinzipien der gegebenen Atombautheorie nicht im geringsten berühren.

U_1 besitzt also 20 H_2^+- und 5 H_2-Systeme mit zusammen 50 Masseneinheiten, und von den übrigen $238 - 50 = 188$ Masseneinheiten kommen auf je 4 Einheiten 2 positive Elementarquanten, was zusammen $\frac{188}{2} = 94$ Quanten ausmacht. Von diesen werden 22 zur Kompensation von Alternationen verbraucht, so dass noch 72 Quanten übrig sind zur Herausbildung der 72 Plätze bzw. Plejaden des periodischen Systems.

Die gesamte positive Ladung des Atoms beträgt für U_1 gleich $94 + 50 = 144$ Einheiten. Würde innerhalb der Kaskaden die Änderung der positiven Ladungen in derselben Weise erfolgen, wie zwischen den Gruppenplätzen, d. h., würde durchweg von Element zu Element pro 2 Masseneinheiten die positive Ladung um 1 Einheit abnehmen, so wäre offenbar für jedes Atom die positive Kernladung gleich dem halben Atomgewicht. Da nun aber in den Kaskaden 25mal pro 2 Masseneinheiten auch 2 positive Ladungen verschwinden, muss die positive Kernladung für alle Elemente oberhalb *Pt*, sofern sie der Uranreihe angehören, 25 Einheiten mehr ausmachen als der halbe Atomkoeffizient, und für die isotopen Thorkomponenten dieser Elemente in Anbetracht dessen, dass diese Glieder infolge ihres (2^{++})-Zentrums noch ein Wasserstoffsystem mehr besitzen wie die Urankomponenten, 26 Einheiten mehr wie das halbe Atomgewicht. Sie beträgt also z. B. für U_1 $\frac{238}{2} + 25 = 119 + 25 = 144$ Einheiten, für UX_1 $\frac{234}{2} + 25 = 117 + 25 = 142$ Einheiten, und für *Th* $\frac{232}{2} + 26 = 116 + 26 = 142$ Einheiten. Allgemein gilt, dass für jedes Element die positive Ladung gleich ist dem halben Atomgewicht, vermehrt um die Zahl der in seinen Atomen vorhandenen Systeme H_2^{++}, H_2^+ und H_2. Sie wird somit für die Elemente der Uranreihe zwischen *He*

[1]) Vgl. Physik. Zeitschr. **16**, 486 (1915).

und *Fe* gleich dem halben Atomkoeffizienten, beträgt für *Co* 1 Einheit, für *Ni—Ru* 2 Einheiten mehr als dieser usw. Für die Thorkomponenten ergibt sich die positive Ladung um 1 Einheit grösser als der Atomkoeffizient für die ersten Elemente, um sodann bei Auftreten der Kaskadenelemente natürlich um 2 (für *Co*) und 3 (*Ni—Ru*) Einheiten grösser zu werden usw. Daraus ergibt sich, dass, solange keine Alternationen auftreten, die beiden isotopen Komponenten für ungeradwertige Elemente dieselbe positive Ladung besitzen, während bei den geradwertigen Elementen die Thorkomponente 2 positive (natürlich dann auch 2 negative) Ladungen weiter besitzt. Auftretende Alternationen bedingen naturgemäss eine Verschiebung dieser Beziehung. Stets ist aber für alle Atome eines Elements die Kerndifferenz konstant. Die Tatsache der Alternationen ist sodann der Grund dafür, dass nicht durchs ganze System der durch die anfänglichen Glieder fixierte Zustand, dass die Elementnummer (Ordnungszahl) gleich dem halben Atomkoeffizienten ist, beibehalten wird.

An negativen Quanten haben wir in den H_2^+-Systemen 20 und in den 5 H_2-Systemen 10, zusammen somit 30 zur Herausbildung der Kaskaden benötigt. Diese 30 Elektronen sind bereits ihren Systemen beigeordnet, so dass sie ebenso wie die bereits „untergebrachten" 50 positiven Quanten bei der Anordnung der in andern Systemen gebundenen und angeordneten Ladungseinheiten nicht mehr zu berücksichtigen sind.

Da zwischen U_1 und *He* 22 Alternationen liegen, muss U_1 im Atomkern, abgesehen von den erwähnten 30 Elektronen der Wasserstoffsysteme, 22 negative Korpuskeln mehr besitzen wie das *He*. Dieses besitzt in seinem Kern keine Elektronen. Die beiden Elektronen, die zur Neutralisation des α-Partikelchens erforderlich sind, müssen dem äusseren Elektronensystem zugerechnet werden, da kein chemischer Unterschied zwischen α-Partikel und *He*-Atom besteht, was sein müsste, falls beide eine verschiedene Kerndifferenz, d. h. in diesem Fall bei gleicher positiver Ladung verschiedene negative Kernladung besitzen würden.

U_1 besitzt somit ausser seinen in den Wasserstoffsystemen gebundenen 30 Elektronen noch 22 negative Korpuskeln, zusammen somit 52 Elektronen. Seine Kerndifferenz ist also $144 - 52 = 92$, also gleich seiner Elementnummer im periodischen System. Da diese Grösse für sämtliche Elemente natürlich bekannt ist, und die gesamte positive Ladung, wie oben angegeben wurde, ermittelt werden kann, ergibt sich die negative Kernladung jedes Atoms als Differenz aus seiner positiven Ladung und der Elementnummer.

Die Differenz der um die in den Systemen $(2^{\pm+})$ und $(2^{\pm\pm})$ gebundenen Ladungen verminderten positiven und negativen Quanten ergibt die Platznummer des Elements im System. Sie ist für U_1 gleich $(144 - 50) - (52 - 30) = 94 - 22 = 72$, für *Th* gleich $(142 - 50) - (52 - 30) = 92 - 22 = 70$.

Die Wasserstoffsysteme sind an den betreffenden Stellen im Atomkern eingebaut; die 22 Alternationselektronen kompensieren zu zweien je ein α-Partikelchen. Diese neutralen Systeme sind ebenfalls an den entsprechenden Punkten dem Atomkern einverleibt. Es verbleiben für U_1 nun noch $\frac{94 - 22}{2} = \frac{72}{2}$ (4^{++})-Gebilde, die den geradlinig fortschreitenden Gang durchs System der Elemente bedingen. 2 positive Ladungen (gebunden an 4 Masseneinheiten) bilden hiervon das Kernzentrum, die übrigen 70 bilden zunächst 8 positive Kerngruppen zu je 8 positiven Einheitsquanten. Das Verschwinden einer solchen Gruppe aus dem Atomgebäude bedingt die Erscheinung der Analogie. Diese Anordnung folgt daraus, dass in den Radioreihen nach einer Emission von 4 direkt aufeinanderfolgenden *He*-Ionen chemische Analoga, d. h. Elemente mit sehr ähnlichen Eigenschaften, entstehen, und dass auch im übrigen eine Abnahme der Kerndifferenz um 8 Einheiten nur minimale Eigenschaftsunterschiede, vor allem gleiche Maximalvalenzzahlen bedingt, während eine Abnahme um mehr oder weniger als 8 Einheiten grosse Eigenschaftsunterschiede zur Folge hat.

Das Thoratom besitzt $92 - 22 = 70$ ungebundene positive Ladungen. Von diesen rücken wieder 2 (diesmal an nur 2 Masseneinheiten gebunden) in das Atomzentrum und die restierenden 68 bilden 8 positive Kerngruppen. Die für *Th* nun noch bleibenden 4 positiven Ladungen bzw. im Fall Uran die noch übrigbleibenden 3 (4^{++})-Systeme, bilden die Mittelzone und bedingen den Gruppencharakter, die maximale Wertigkeit des Atoms.

Zu diesen 2 bzw. 3 (4^{++})-Systemen können aus dem Aussensystem der Elektronen, das eine der Kerndifferenz gleichkommende Anzahl von Elektronen enthält, 4 bzw. 6 negative Korpuskeln im Maximum bei Valenzwechseln als sogenannte korrespondierende Elektronen treten. Die Zahl der Valenzsysteme $(^1/_2[4^{++}])$ entspricht für die Elemente der *A*-Reihen in den Gruppen 0—IV und für die Elemente der *B*-Reihen in den Gruppen V—VIII der Gruppennummer; für die Elemente der Gruppen 0—IV in den *B*-Reihen und der Gruppen V, VI und VII in den *A*-Reihen ist auf Kosten einer positiven Gruppe die Zahl der Valenzsysteme um 8 grösser als die Gruppennummer, ohne dass hierdurch

eine Vergrösserung der der Gruppennummer entsprechenden Maximalvalenzzahl entstände, wogegen sich minimale Änderungen im chemischen Verhalten ergeben, die Erscheinung der engeren und weiteren Analogie (*K, Rb, Cs* gegen *K, Ag* oder *K, Au, Rb, Cu* usw.) erklärend.

Durch diese Anordnung ist gegeben, dass die Zahl der positiven Kerngruppen für alle Glieder zwischen 2 Edelgasen dieselbe ist und durch die Gruppe 0 jedesmal um 2 Einheiten abnimmt (vgl. Tabelle 4 und Tabelle 5).

Die Kerndifferenz beträgt für *H* 1, für *He* 2. Die positiven Ladungen für die Atome dieser Elemente betragen ebenfalls 1 und 2, somit ist die Zahl der Kernelektronen für beide gleich 0. Helium, vielleicht auch Wasserstoff und die Elemente mit geraden Atomgewichten zu Anfang des Systems bestehen nur aus einer Atomart und stellen somit keine isotopen Mischungen vor. Von *Li* an bestehen die Elemente zum wenigsten aus 2 Isotopen (ausgenommen diejenigen, die völlig gerade Atomgewichte besitzen). Die Zahl der Kernelektronen ist für die ersten Glieder des Systems bei den ungeradwertigen Elementen für beide Komponenten gleich 1, bei den geradwertigen Elementen besitzen die „Uranatome" zunächst keine und die „Thoratome" 2 Kernelektronen.

Dieses Auftreten der Elektronen bedingt zugleich, dass die Wertigkeit der Elemente zwischen 1 und 8 und nicht zwischen 2 und 9 wechselt. *Li* mit der Atommasse 6 besteht nun aus 1 (2^{++})-Kern und 1 *He*-Kern; durch Hinzutreten eines weiteren *He*-Kerns entsteht *B* (10), durch Hinzutreten von 2 weiteren *He*-Kernen *N* (14), durch Hinzutreten von 3 weiteren *He*-Kernen *F* (18) usw. Sämtliche Atome haben noch 1 Kernelektron, so dass die Kerndifferenz für *Li* $4 - 1 = 3$, für *B* $6 - 1 = 5$ usw. beträgt. Die Wertigkeiten sind, da das Zentrum 2 positive Einheiten zählt, um 2 kleiner als die Kerndifferenz. Ersetzen wir den H_2-Kern durch 1 *He*-Kern, dann erhalten wir die isotopen Komponenten der Elemente, die der Uranreihe angehören und die die höheren Atommassen von 8 für *Li*, 12 für *B*, (16 für *N*), 20 für *F* usw. besitzen. Bor besteht seiner Atommasse 11 wegen hälftig aus Atomen mit 3 *He*-Kernen und hälftig aus Atomen mit 2 *He*-Kernen und 1 H_2-Kern, so dass eine eventuell möglich werdende Analyse der Boratome (der isotopen Bormischung) eine Zusammensetzung des Bor aus $2^1/_2$ *He*-Atomen und 1 Wasserstoffatom ergeben müsste. Stickstoff, als fast vorwiegend (wenn nicht nur) aus dem Thorisotop bestehend, müsste sich als aus 3 *He*-Atomen und 1 Wasserstoffmolekül zusammengesetzt ergeben.

Tabelle 4.

	5 B	V				13 A		6 B	VI				14 A		7 B	VII				15 A		8 B	VIII				0 A	
A																							2 0	4 0	2 0	2 0	2 2	*He*
B	*N*	7 7	8 1	8 0	14 0	2 5		*O*	8 8	8 0	8 0	16 0	2 6		*F*	9 9	10 1	10 0	18 0	2 7			10 0	20 0	10 0	10 0	10 10	*Ne*
A		2 13	32 0	16 0	16 1	15 15	*P*		2 14	34 0	18 0	18 2	16 16	*S*		2 15	36 0	18 0	18 1	17 17	*Cl*		18 0	38 0	19 0	20 2	18 18	*A*
B	*V*	23 23	26 3	26 0	50 0	18 5		*Cr*	24 24	26 2	26 0	52 0	18 6		*Mn*	25 25	28 3	28 0	54 0	18 7		*Fe*	26 26	28 2	28 0	54 0	18 8	
																					Co	27 26	30 3	28 1	56 1	19 8	
																					Ni	28 26	32 4	28 2	58 2	20 8	
A		20 13	74 2	36 2	40 7	33 31	*As*		20 14	38 2	38 2	42 8	31 32	*Se*		20 15	80 2	38 2	42 7	35 33	*Br*		36 0	82 2	40 2	44 8	36 34	*Kr*
B	*Nb*	41 39	48 7	44 2	92 2	36 5		*Mo*	42 40	50 8	46 2	96 2	36 6		?	43 41	52 9	48 2	98 2	36 7		*Ru*	44 42	54 10	50 2	102 2	36 8	
																					Rh	45 42	56 11	50 3	104 3	37 8	
																					Pd	46 42	58 12	50 4	106 4	38 8	
A		38 13	120 4	56 4	64 13	51 47	*Sb*		38 14	126 4	60 4	68 16	52 48	*Te*		38 15	128 4	60 4	68 15	53 49	*I*		54 0	130 4	62 4	70 16	51 50	*X*
B	*Ta*	73 55	114 41	68 28	180 23	68 5		*W*	74 56	116 42	70 28	184 23	68 6		?	75 57	116 41	70 28	186 23	68 7		*Os*	76 58	118 42	72 28	190 23	68 8	
																					Ir	77 58	120 43	72 29	192 24	69 8	
																					Pt	78 58	122 44	72 30	194 25	70 8	
A		70 13	208 25	80 30	130 47	83 63	*Bi*		70 14	210 25	80 30	130 46	81 64	*Po*		70 15	212 25	82 30	132 47	85 65	?		86 0	222 25	86 30	136 50	86 86	*Nt*
B	*Be*	91 71	142 51	92 30	234 25	86 5		*U*	92 72	144 52	94 30	238 25	86 6															

Tabelle 4.

9 B	I	1 A	10 B	II	2 A	11 B	III	3 A	12 B	IV	4 A
	0 1 1 1 1 *H* 1 0 0 0 1										
	2 6 4 4 3 *Li* 1 0 0 1 3		2 8 4 4 4 *Be* 2 0 0 0 4			2 10 6 6 5 *B* 3 0 0 1 5			2 12 6 6 6 *C* 4 0 0 0 6	
Na 11 12 12 22 2 11 1 0 0 9			*Mg* 12 12 12 24 2 12 0 0 0 10			*Al* 13 14 14 28 2 13 1 0 0 11			*Si* 14 16 16 30 2 14 2 0 0 12		
	18 38 20 20 19 *K* 1 0 0 1 19			18 40 20 20 20 *Ca* 2 0 0 0 20			18 44 22 22 21 *Sc* 3 0 0 1 21			18 48 24 24 22 *Ti* 4 0 0 2 22	
Cu 29 34 32 62 20 27 5 2 2 9			*Zn* 30 34 30 64 20 28 4 2 2 10			*Ga* 31 36 32 18 20 29 5 2 2 11			*Ge* 32 38 34 72 20 30 6 2 2 12		
	36 84 40 44 37 *Rb* 1 2 2 7 35			36 86 42 40 38 *Sr* 2 2 2 8 36			36 88 42 46 39 *Y* 3 2 2 7 37			36 90 44 48 40 *Zr* 4 2 2 8 38	
Ag 47 58 50 108 38 43 11 4 4 9			*Cd* 48 60 52 112 38 44 12 4 4 10			*In* 49 62 54 114 38 45 13 4 4 11			*Sn* 50 64 56 118 38 46 14 4 4 12		
	54 132 62 70 55 *Cs* 1 4 4 15 51			54 136 64 72 56 *Ba* 2 4 4 16 52			54 138 66 74 57 *La* 3 4 4 17 53			54 142 68 76 58 *Ce* 4 4 4 18 54	
										55 141 68 78 59 *Nd* 4 5 5 19 54	
										56 142 66 78 60 *Pr* 4 6 6 18 54	
										57 144 66 80 61 ? 4 7 7 19 54	
										58 148 66 84 62 *Sm* 4 9 10 22 54	
										59 150 66 86 63 *Eu* 4 10 11 23 54	
										60 152 66 88 64 *Gd* 4 11 12 24 54	
										61 154 66 90 65 *Tb* 4 12 13 25 54	
										62 158 66 94 66 *Ho* 4 14 16 28 54	
										63 160 66 96 67 *Dy* 4 15 17 29 54	
										64 164 66 100 68 *Er* 4 17 20 32 54	
										65 166 66 102 69 *Tu* I 4 20 21 33 54	
										66 170 66 106 70 *Ad* 4 20 24 36 54	
										67 172 66 108 71 *Cp* 4 21 25 37 54	
										68 176 66 112 72 *Tu* II 4 23 28 40 54	
Au 79 124 74 196 70 59 45 30 25 9			*Hg* 80 126 76 200 70 60 46 30 25 10			*Tl* 81 128 78 204 70 61 47 30 25 11			*Pb* 82 128 78 206 70 62 46 30 25 12		
	86 224 88 138 87 ? 1 25 30 51 67			86 226 88 138 88 *Ra* 2 25 30 50 68			86 226 88 138 89 *Ac* 3 25 30 49 69			86 232 92 142 90 *Th* 4 25 30 52 70	

Das *Be*-Isotop mit der Atommasse 8 besteht aus 2 *He*-Kernen ohne Elektronen; es ist somit aus Helium hervorgegangen unter Aufnahme von 1 *He*-Kern. Eine weitere Addition von 1 *He*-Kern ergibt *C* (12) und von 2 *He*-Kernen *O* (16), der somit ein Konglomerat von 4 *He*-Kernen und 0 Elektronen darstellt. Das *Be*-Isotop mit der Atommasse 10 hat ein 2^{++}-Zentrum, um das 2 *He*-Kerne und 2 Elektronen gelagert sind. Eine Zunahme von *He*-Kernen ergibt die Isotope der übrigen geradwertigen Elemente[1]). Die geradwertigen Uranisotope (ohne Kernelektronen) könnten durch Elektronenemission aus den ungeradwertigen Uranisotopen (1 Kernelektron) hervorgehen und ebenso könnten die geradwertigen Thorisotope (mit 2 Kernelektronen) durch Elektronenemission die ungeradwertigen Thorisotope (mit 1 Kernelektron) ergeben. Tabelle 6 (Schluss) zeigt den Aufbau der 19 leichtesten Elemente aus *He*-Kernen, H_2-Kernen und Elektronen. Die Werte in der Spalte „Isotopenverhältnis" geben an, in welchem Verhältnis das *U*-Isotop mit dem *Th*-Isotop zu dem betreffenden Element gemischt ist. Ermittelt wurde das Verhältnis durch Anwendung der Winkelregel, also für *Ne* z. B. $\frac{20}{22} > 20 \cdot 2 < \frac{1 \cdot 8 | 9}{0 \cdot 2 | 1}$.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Entwicklung der Elemente, wie sie das periodische System fixiert, bedingt ist durch den Überschuss der positiven Quanten über die negativen Quanten im Atomkern, die sogenannte „Kerndifferenz". Diese Kerndifferenz, die in Tabelle 4 durch die erste Ziffer der oberen Zahlenreihe gegeben ist, nimmt von Element zu Element um 1 Einheit ab, um für *H* auf Platz 1 gleich 1 zu werden. Die Elementnummer ist daher für jedes Element gleich der Kerndifferenz, und sie ist somit für *U* gleich 92. Die Platznummer des Elements ist, in Anbetracht dessen, dass *Co* und *Ni*, *Rh* und *Pd*, *Ir* und *Pt* und die 14 seltenen Erden zwischen *Ce* und *Ta* keinen besonderen, eigenen Platz besitzen, für *Pt*-*U* um 20 Einheiten geringer als die Kerndifferenz. Die Platznummer steht in Tabelle 4 unter der Kerndifferenz. Das folgende, senkrecht untereinander stehende Ziffernpaar gibt die gesamte positive und negative Kernladung einer Atomart, und das 3. Zahlenpaar fixiert die Zahl der nicht in Systemen $(2^{\pm+})$ und $(2^{\pm\pm})$ gebundenen positiven Elementarquanten, also die Zahl der in den Gebilden (4^{++}) bzw. (2^{++}) vorliegenden positiven Ladungen und die Zahl der zur Herausbildung der Elementkaskaden benötigten Elektronen, d. h. der in den Systemen $(2^{\pm+})$ und $(2^{\pm\pm})$ gebundenen

[1]) Vgl. hierzu die neuesten Versuchsergebnisse Rutherfords betreffs *H*+-Strahlen und Stickstoffzerlegung.

negativen Korpuskeln. Die Differenz der letzteren Grösse mit der links von ihr stehenden gesamten negativen Kernladung ergibt die Zahl der „Alternationselektronen". Das nächste Ziffernpaar gibt den Atomkoeffizienten des analysierten Isotops der Plejade und die Summe der Systeme $(2^{\pm+})$ und $(2^{\pm\pm})$.

Die erste Ziffer in Tabelle 4 fixiert, wie bereits erwähnt, die Kerndifferenz des Elements; ausserdem ist durch dieselbe auch die Zahl der äusseren Elektronen gekennzeichnet. Von diesen kann nun im Maximum eine der Zahl der nicht gruppierten positiven Ladungen in der Valenzzone des Atoms entsprechende Anzahl als sogenannte korrespondierende Elektronen in die Valenzzone des Atoms übertreten (Gasatome). Der Rest der äusseren Elektronen, die Zahl der im eigentlichen, äussersten Elektronensystem vorhandenen Korpuskeln, ist dann, da die Zahl der äusseren Elektronen und die Maxivalenzzahl innerhalb einer Periode des Systems von Element zu Element gleichermassen abnimmt, für Elemente derselben Periode des Systems dieselbe, solange Element- und Platznummer sich gleichermassen ändern. Die obere Ziffer des letzten Ziffernpaares in Tabelle 4 gibt diese Zahl an; die darunterstehende Zahl fixiert die normale Anzahl der Valenzsysteme und der darin vorhandenen korrespondierenden Elektronen.

In Tabelle 5 sind ausser der schon erwähnten Zahl der Wasserstoffsysteme, die die Kaskaden bilden (unter dem Symbol), die maximale Zahl der Valenzsysteme und die Zahl der positiven Kerngruppen angegeben.

Tabelle 5 zeigt, dass diese Kerngruppenzahl für alle Elemente zwischen 2 Edelgasen dieselbe ist und durch die Gruppe 0 (VIII A) um 2 Einheiten abnimmt. Für Analoga im engeren Sinne differiert die Gruppendifferenz um 2·8 Quanten. Die näheren Beziehungen zwischen dem Wechsel der Valenzsystemzahl, der Kerngruppenzahl und der Anzahl der Wasserstoffsysteme einerseits und den Eigenschaften der Elemente andererseits werden in einer folgenden Arbeit zur Diskussion gelangen.

Die Anordnung der in den Tabellen gegebenen periodischen Systeme weicht von der gewöhnlichen insofern ab, als einmal die Edelgase und die Metalle der Gruppe VIII in einer Gruppe untergebracht wurden und sodann der rechte Teil des Systems in der gewöhnlichen Anordnung vor den linken gesetzt wurde. Dadurch kommen die Elemente der B-Reihen, die sich in ihrem Verhalten von den Elementen der A-Reihen unterscheiden, räumlich näher zusammen[1]).

---

[1]) Vgl. loc. cit. **92**, 694 (1918).

Tabelle 5.

	13	5	14	6	15	7	0	8	1	9	2	10	3	11	4	12
									H	0 0						
A							*He*	0 0	*Li*	0 1	*Be*	0 2	*B*	0 3	*C*	0 4
B	0 5	*N*	0 6	*O*	0 7	*F*	*Ne*	1·8 0	0 9	*Na*	0 10	*Mg*	0 11	*Al*	0 12	*Si*
A	*P*	0 13	*S*	0 14	*Cl*	0 15	*A*	2·8 0	*K*	2·8 1	*Ca*	2·8 2	*Sc*	2·8 3	*Ti*	2·8 4
B	2·8 5	*V*	2·8 6	*Cr*	2·8 7	*Mn*	2·8 8	Σ *Fe* 0—2	2·8 9	*Cu*	2·8 10	*Zn*	2·8 11	*Ga*	2·8 12	*Ge*
A	*As*	2·8 13	*Se*	2·8 14	*Br*	2·8 15	*Kr*	4·8 0	*Rb*	4·8 1	*Sr*	4·8 2	*Y*	4·8 3	*Zr*	4·8 4
B	4·8 5	*Nb*	4·8 6	*Mo*	4·8 7	? 2	4·8 8	Σ *Ru* 2—4	4·8 9	*Ag*	4·8 10	*Cd*	4·8 11	*In*	4·8 12	*Sn*
A	*Sb*	4·8 13	*Te*	4·8 14	*I*	4·8 15	*X*	6·8 0	*Cs*	6·8 1	*Ba*	6·8 2	*La*	6·8 3	Σ *Ce* 4—23	6·8 4
B	6·8 5	*Ta*	6·8 6	*W*	6·8 7	? 23	6·8 8	Σ *Os* 23—25	6·8 9	*Au*	6·8 10	*Hg*	6·8 11	*Tl*	6·8 12	*Pb*
A	*Bi*	6·8 13	*Po*	6·8 14	?	6·8 15	*Nt*	8·8 0	?	8·8 1	*Ra*	8·8 2	*Ac*	8·8 3	*Th*	8·8 4
B	8·8 5	*Pa*	8·8 6	*U*												

Weiter ist auf Grund des chemischen Verhaltens der Elemente die Differenzierung in A- und B-Reihen auch auf die beiden ersten Reihen des Systems ausgedehnt worden, so dass die Tabellen nur grosse Perioden und keine kleinen aufweisen. Dadurch ist der Entwicklungsgang der Materie von Anfang an vereinheitlicht, worauf das Verhalten (z. B. teilweise auch die magnetischen Eigenschaften) der Elemente hinweist, was gelegentlich näher ausgeführt werden wird. Da nun die Edelgase die Übergangsglieder von der einen Seite einer A-Reihe zur andern und die Metalle der Gruppe VIII des periodischen Systems die Übergänge zwischen den beiden Hälften einer B-Reihe bilden, ist es klar, dass die Gruppe 0 und die Gruppe VIII des Systems zu vereinigen sind, da ja auch die übrigen analogen A- und B-Elemente eine Gruppe einnehmen. Wie diese Stellung der Edelgase und der Elemente mit der Maxivalenzzahl 8 ausgezeichnet mit dem Gang des Wechsels der Eigenschaften von Element zu Element und somit mit dem Wechsel der maximalen Zahl der Valenzsysteme übereinstimmt, wird eine folgende Arbeit zeigen.

Die Zahl der Valenzsysteme steigt von 0 in den Atomen der Edelgase bis 15 in der Gruppe VII der A-Reihen[1]). Atome mit 16 Valenzsystemen sind nicht existenzfähig, weshalb an ihrer Stelle unter Bildung von 2 Kerngruppen durch die 16 positiven Quanten der Valenzsysteme auf die Halogene die nullwertigen Edelgase folgen, während sich an die Vertreter der den Halogenen analogen Elemente der B-Reihen des Systems die Elemente mit 8 Valenzsystemen anschliessen. Elemente mit 15 Valenzsystemen sind im Maximum siebenwertig, solche mit 14 Valenzsystemen sechswertig usw., was ebenfalls in meiner folgenden Arbeit noch näher ausgeführt werden wird.

Viermal steigt beim Gang durchs periodische System die Zahl der Valenzsysteme auf 15; die folgende fünfte Periode (das Attribut „grosse" erübrigt sich für die vorgeschlagene Anordnung) ist, wohl nur infolge des schon sehr weit vorgeschrittenen Abbaus des Atoms, des radioaktiven Atomzerfalls, nicht mehr vollständig. Dass in der ersten B-Reihe ein Edelgas steht und kein Metall, ergibt sich daraus, dass, infolge des noch einfachen Kernbaus, der Ring der 8 positiven Ladungen der Mittelzone derart eng ist, dass er als Kerngruppe fungiert.

---

[1]) Wenn auch nicht prinzipiell, so deckt sich diese Anschauung über die Zahl der Valenzsysteme doch zahlenmässig mit den Ideen Herrn Kossels betreffs Anordnung der Elektronen im äusseren Elektronensystem. Die diesbezüglichen Abänderungen meines Atommodells erfolgten jedoch völlig unabhängig von den Kosselschen Arbeiten, die ich nicht kannte. Den Hinweis auf dieselben verdanke ich Herrn Professor Jellinek.

Tabelle 6.

Atombau der Isotopen der leichtesten Elemente.

Element	Atommasse	Zentrum	*He*-Kerne	H_2-Kerne	Kern-Elektronen	Äussere Elektronen	Valenzsysteme	Isotopen-Verhältnis
H	1	H^+	0	0·5	0	1	(1)	—
	3?	H_2^{++}	0	1·5	2	1	(1)	
He	4	He^{++}	1	0	0	2	0	—
Li	6	H_2^{++}	1	1	1	3	1	47:52
	8	He^{++}	2	0	1	3	1	
Be	8	He^{++}	2	0	0	4	2	9:11
	10	H_2^{++}	2	1	2	4	2	
B	10	H_2^{++}	2	1	1	5	3	1:1
	12	He^{++}	3	0	1	5	3	
C	12	He^{++}	3	0	0	6	4	1:0
N	14	H_2^{++}	3	1	1	7	5	0:1
O	16	He^{++}	4	0	0	8	6	1:0
F	18	H_2^{++}	4	1	1	9	7	1:1
	20	He^{++}	5	0	1	9	7	
Ne	20	He^{++}	5	0	0	10	0	9:1
	22	H_2^{++}	5	1	2	10	0	
Na	22	H_2^{++}	5	1	1	11	1+8	1:1
	24	He^{++}	6	0	1	11	1+8	
Mg	24	He^{++}	6	0	0	12	2+8	17:3
	26	H_2^{++}	6	1	2	12	2+8	
Al	26	H_2^{++}	6	1	1	13	3+8	11:9
	28	He^{++}	7	0	1	13	3+8	
Si	28	He^{++}	7	0	0	14	4+8	17:3
	30	H_2^{++}	7	1	2	14	4+8	
P	30	H_2^{++}	7	1	1	15	5+8	1:1
	32	He^{++}	8	0	1	15	5+8	
S	32	He^{++}	8	0	0	16	6+8	19:1
	34	H_2^{++}	8	1	2	16	6+8	
Cl	34	H_2^{++}	8	1	1	17	7+8	3:1
	36	He^{++}	9	0	1	17	7+8	
Ar	36	He^{++}	9	0	0	18	0	
	38	H_2^{++}	9	1	2	18	0	—
	40	He^{++}	10	0	2	18	0	
	42?	H_2^{++}	10	1	4	18	0	
K	38	H_2^{++}	9	1	1	19	1	
	40	He^{++}	10	0	1	19	1	—
	42?	H_2^{++}	10	1	3	19	1	

Die vorliegende Arbeit wurde im Konzept bereits im März 1919 fertiggestellt. Zum Teil wurden die Ideen sodann vor der Chemischen Gesellschaft in Stuttgart in Form eines kurzen Auszugs (Ende Juni 1919) vorgetragen[1]).

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass meine Theorie eine weitgehende, glänzende experimentelle Bestätigung bereits erfahren hat, falls sich die Rutherfordsche Stickstoffzerlegung[2]) als zutreffend und richtig herausstellen sollte, was durchaus nicht anzuzweifeln ist. Besonders interessant ist, dass Rutherford den Effekt einer H^+-Strahlung durch Bombardierung mit He^{++}-Strahlen des *RaC* nur bei $N = 14$, aber nicht bei $O = 16$ erhielt, was mit meiner Theorie glänzend übereinstimmt, da $O = 16$ lediglich aus 4 *He*-Kernen aufgebaut ist, und da die Thorkomponente mit dem H_2^{++}-Kern für O fehlt, während im Falle Stickstoff das Uranisotop mit dem *He*-Kern zum mindesten sehr, sehr schwach vertreten ist, so dass praktisch nur $N = 14$ mit einem H_2^{++}-Zentrum in Betracht zu ziehen ist. Es wäre von grösster Bedeutung, wenn in Bälde ähnliche Versuche, wie die von Rutherford bereits angestellten, mit anderen Elementen, zunächst mit leichten, dann auch mit schwereren, vorgenommen werden könnten, wobei bei den ersten Elementen des periodischen Systems durch quantitative Verfolgung des H^+-Strahleneffekts die Folgerung aus meiner Theorie betreffs der Stärke der Beteiligung der beiden Isotope am Aufbau jedes Elements direkt experimentell kontrolliert werden könnte.

---

[1]) Vgl. Referate in der Zeitschr. f. anorg. u. angew. Chemie und in der Chemiker-Zeitung.

[2]) Phil. Mag., Juniheft 1919.

Untersuchungen an Farbstoffketten.

Von

E. Staechelin.

(Mit 35 Figuren und 32 Tabellen im Text.)

(Eingegangen am 6. 10. 19.)

I. Einleitung.

Die nachfolgende Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchungen von E. Baur[1]), N. Titlestad[2]), H. Schiller[3]), K. Sichling[4]), G. Trümpler[5]) und E. C. Hatt[6]), in welchen der Becquerel-Effekt an wässerigen Lösungen anorganischer Salze behandelt wurde. Ich kann darauf verzichten, einen geschichtlichen Überblick über die gesamten, den Becquerel-Effekt betreffenden Forschungen zu geben, da erst ganz kürzlich in einer ausführlichen Abhandlung von Torsten Swensson[7]) eine nahezu vollständige Übersicht darüber gegeben wurde, und will mich darauf beschränken, die Sachlage, wie sie zu Beginn meiner Arbeit bestand, in Kürze zu bezeichnen.

Unter dem Becquerel-Effekt versteht man die Änderung eines Elektrodenpotentials, die dasselbe in gewissen Lösungen bei Belichtung erfährt. Im allgemeinen ist diese Änderung umkehrbar, sie verschwindet wieder im Dunkeln, während weder sie, noch die umgebende Lösung eine erkennbare, dauernde chemische Veränderung erfährt. Die Haupt-

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 683 (1908); Vierteljahresschr. der naturforsch. Gesellsch. Zürich **62**, 201 (1917); Photolyse und Elektrolyse Helvet. chim. Acta I, 186 (1918); Über die Beziehungen zwischen Elektrolyse und Photolyse, und über die elektrolytische Nichtumkehrbarkeit, Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 102 (1919).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 257 (1910).

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 641 (1912).

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 43 (1911).

5) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 383 (1915).

6) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 513 (1917).

7) Lichtelektr. Untersuchungen an Salzlösungen. Diss. Stockholm, Upsala (1919).

frage bezieht sich auf den molekülaren Vorgang, der die Elektrode auflädt. Es haben sich in dieser Hinsicht zwei Auffassungen herausgebildet, die zueinander in einem gewissen Gegensatz stehen. Einige Bearbeiter der Frage im Leipziger physikalischen und physikalisch-chemischen Institut, nämlich H. Scholl[1]), A. Goldmann[2]), A. Samsonow[3]) und J. Brodsky[4]) gelangten zu der Auffassung, dass der Becquerel-Effekt eine Art Hallwachs-Effekt sei, d. h. dass unter dem Einfluss des Lichtes aus dem lichtempfindlichen Molekül Elektronen frei werden, die von der Elektrode aufgefangen werden. Dagegen glaubte E. Baur und seine Schüler dartun zu können, dass der primäre Vorgang in einer photochemischen Modifikationsänderung des lichtempfindlichen Stoffes bestehe, und dass diese stofflichen Neubildungen ihr besonderes Oxydations- oder Reduktionspotential der Elektrode mitteilten. Dieser Ansicht hat sich neuerdings T. Swensson[5]) angeschlossen, während A. Samsonow[6]) in seiner letzten Publikation sich ihr wenigstens annähert.

Auf eine neue Stufe wird diese Erörterung erhoben, durch eine Fortbildung, welche E. Baur seiner Voraussetzung angedeihen liess. Nachdem sich nämlich bei der Photolyse des Uranylformiates herausgestellt hatte, dass ein völliger Parallelismus zwischen den dort bestehenden photochemischen und dem beim Uranylsulfat beobachteten elektrochemischen Hemmungswirkungen von Zusätzen besteht, schlossen zuerst E. Baur und G. Trümpler, dass die primäre chemische Lichtwirkung einen Zerfall des lichtempfindlichen Moleküls in eine höhere und niedere Oxydationsstufe hervorbringt, und dass die Lösung dementsprechend im Licht oxydierende und reduzierende Eigenschaften besitzt. Ein eigentümlicher Spannungszustand wäre diesem Zerfall vorausgehend zu denken. „Das Molekül eines chemisch-lichtempfindlichen Stoffes würde also durch Absorption von Licht gewissermassen in einen Zustand elektrischer Polarisation übergehen, durch den eine nach aussen wirkende Voltasche Potentialdifferenz entsteht“[7]).

---

[1]) Ann. d. Physik **16**, 193 (1905); **16**, 417 (1905).

[2]) Ann. d. Physik **27**, 449 (1908); **44**, 901 (1914).

[3]) Zeitschr. f. wiss. Photographie **11**, 33 (1912).

[4]) A. Goldmann und J. Brodsky, Ann. d. Phys. **44**, 849 (1914).

[5]) Loc. cit.

[6]) Über die Depolarisatoren des Becquerel-Effektes. Zeitschr. f. wiss. Photographie **18**, 141 (1918).

[7]) E. Baur, Über die Beziehungen zwischen Elektrolyse und Photolyse usw. Zeitschrift f. Elektrochemie **25**, 102 (1919).

Diese erscheint als die eigentliche primäre photochemische Veränderung. Alle Photolysen und auch der Becquerel-Effekt sind von ihr abzuleiten. Neue Fragestellungen eröffnen sich von hier aus für den Becquerel-Effekt an Farbstoffzellen. Eine experimentelle Bearbeitung vom Gesichtspunkt der „photochemischen Polarisation" nach E. Baur musste sowohl für die Natur dieses Vorganges, als auch für das Wesen des Becquerel-Effektes aufklärend sein.

Deshalb unternahm ich auf Anregung von Herrn Professor Baur in der vorliegenden Arbeit die schon von A. Goldmann und A. Samsonow bearbeiteten Farbstoffzellen nochmals eingehend zu untersuchen und dabei zu den verschiedenen theoretischen Fragen Stellung zu nehmen.

Wenn nach E. Baurs Annahme der primäre photochemische Vorgang darin besteht, dass das Molekül des lichtempfindlichen Stoffes durch Absorption eines Energiequantums eines seiner Elektronen verlagert, und so eine nicht kompensierte Potentialdifferenz zwischen dem positiven Kern und dem verlagerten Elektron (Valenzelektron) entsteht, deren maximaler Wert durch die Grösse des absorbierten Quantums begrenzt ist, so lässt sich der primäre photochemische Vorgang durch die Gleichung ausdrücken:

$$E + h\nu = E \begin{matrix} \oplus \\ \ominus \end{matrix}$$

wo E der Empfänger des Lichtquantums $h\nu$ bedeutet und das Symbol rechts vom Gleichheitszeichen den Lichtzustand, nämlich den Zustand der photochemischen Polarisation, darstellt.

Eine unter deren Einfluss einsetzende Photolyse, z. B. die Zersetzung der Ederschen Lösung durch Eosin im Licht, erscheint nun als Elektrolyse von der folgenden Art:

$$E \begin{cases} \oplus + \frac{1}{2} C_2 O_4'' = CO_2 \\ \ominus + Hg Cl_2 = Hg Cl + Cl'. \end{cases}$$

Sind dergleichen Depolarisatoren nicht vorhanden, so wird die photochemische Polarisation einen Zerfall in eine höhere und niedere Oxydationsstufe hervorbringen müssen oder eine Knallgasphotolyse, nach folgendem Schema:

$$E \begin{cases} \oplus + OH' = \frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O \\ \ominus + H^{\cdot} = \frac{1}{2} H_2. \end{cases}$$

Da jene extremen Oxydationsstufen — bei den Uranylsalzen ist z. B. von E. Baur achtwertiges und dreiwertiges Uran in Betracht gezogen worden — im allgemeinen gegen Wasser nicht beständig sein werden, so werden sie nur intermediär auftreten, und wenn sie sich nicht einfach gegenseitig vernichten, so werden sie wenigstens spurenweise Knallgas erzeugen, so dass es am einfachsten ist, den Zerfall des photochemisch polarisierten Stoffes in eine höhere und niedere Oxydationsstufe zu übergehen, und nur das Endprodukt der photochemischen Polarisation, nämlich Bildung von Knallgas in Betracht zu ziehen.

Wie ist dann der Becquerel-Effekt zu verstehen?

Beim Uranylsulfat z. B. entwickelt sich der Negativeffekt bei Gegenwart von U^{IV} oder Oxalat usw. Nun ist in diesem Fall die zugehörige Photolyse beispielsweise zu schreiben

$$U^{VI}\begin{cases}\oplus\oplus + U^{IV} = U^{VI}\\ \ominus\ominus + 2H^{\cdot} = H_2.\end{cases}$$

Wegen des anodischen Depolarisators verschwindet die Sauerstoffkomponente, und es bleibt allein die Wasserstoffkomponente zur Potentialbeeinflussung übrig. Dieser Wasserstoff wird an einer Platinelektrode, an der ein $\frac{U^{IV}}{U^{VI}}$-Potential herrscht, eine Wasserstoffbeladung, und damit eine Negativierung hervorbringen. Der Effekt wird um so grösser sein, je weiter der Abstand des ursprünglichen Potentials vom Wasserstoffpotential ist; d. h. je weniger Uranosalz in der Lösung vorhanden ist, wie dies ja auch tatsächlich gefunden wird[1]).

Verallgemeinern wir dies Verhalten, so werden wir zu erwarten haben, dass Zusatz von Reduktionsmitteln den Negativeffekt hervorbringen muss, und Zusatz von Oxydationsmitteln den Positiveffekt. Es ist aber gleich die Einschränkung hinzuzusetzen, dass der gedachte Verlauf nur dann eintreten wird, wenn die Zusätze der Elektrode ein gewisses mittleres Potential belassen; denn nur dann wird die Elektrode auf die sehr geringe Menge photolytisch erzeugten Wasserstoffs oder Sauerstoffs ansprechen können. Hat im Gegenteil die Elektrode von vornherein ein Potential in der Nähe des Wasserstoffpotentials, so wird eine solche Elektrode gegen den photolytisch erzeugten Wasserstoff unempfindlich sein. Dann aber wird sie um so eher photolytisch erzeugten Sauerstoff anzeigen und umgekehrt.

[1]) Titlestad, loc. cit.

Mit anderen Worten: Haben wir ungestörte Knallgasphotolyse und eine Elektrode von wasserstoffähnlichem Potential, so wird der photolytische Sauerstoff depolarisieren und somit den Positiveffekt wecken. Haben wir dagegen eine Elektrode von sauerstoffähnlichen Potentialen, so wird der photolytische Wasserstoff depolarisieren und den Negativeffekt hervorbringen.

Wird das Ausgangspotential durch ein stärkeres, das Elektrodenpotential bestimmendes Reduktions- oder Oxydationsmittel hervorgebracht, so ist in diesem Fall zu erwarten, dass der Einfluss des Zusatzes auf den Sinn des Becquerel-Effektes gerade umgekehrt herauskommt, als die erste Überlegung anschliessend an die bei den Uranylsalzen obwaltenden Umstände ergab.

Jedenfalls aber wird die Untersuchung des Becquerel-Effektes bei Farbstoffen unter Zusatz von Oxydations- und Reduktionsmitteln imstande sein, zu zeigen,

1. ob der Effekt allgemein ein doppelseitiger ist,
2. ob man es in der Hand hat, den negativen oder positiven Effekt nach Belieben hervorzubringen,
3. ob der angenommene Chemismus von der Erfahrung in der einen oder andern Weise bestätigt wird,
4. ob insbesondere die Annahme einer verborgenen Knallgasphotolyse den Erscheinungen gerecht wird.

II. Experimenteller Teil.

1. Die Zellen.

Die zu den Messungen verwendeten Zellen bestehen aus einem *U*-Gefäss mit Hahn (s. Fig. A), in dessen einem Schenkel eine Glasröhre steckt, die zwischen sich und der Gefässwand nur einen Spielraum von 1—2 mm lässt, in welchen die Elektrode zu hängen kommt. Auf diese Weise wird die Elektrode in der dem Licht am nächsten exponierten Lösungsschicht, wo sich ein allfälliger Lichteffekt am stärksten bemerkbar machen wird, festgehalten. In den andern Schenkel des *U*-Gefässes tauchte anfänglich eine mit ca. 3·5 mol. *KCl*-haltiger Gelatine gefüllte Heberröhre, zwecks leitender Verbindung der Zellenlösung mit der *N*-Kalomelelektrode. Ich wollte auf diese Weise ein Hineindiffundieren der lichtempfindlichen Lösung in die Normalelektrode verhindern.

Meine ersten Messungen mit dieser Anordnung zeigten mir grosse

Veränderlichkeit, die oft so weit ging, dass trotz Exponierens derselben Elektrode und derselben Lösung der Belichtungseffekt bald positiv, bald negativ war. Weitere Versuche bestätigen mir dann einen starken Einfluss des aus der Gelatine gelösten Chlorkaliums auf den Effekt — worauf ich in der Folge noch eingehend zurückkommen werde. Auf Grund dieser Erfahrung ersetzte ich die Gelatineröhre durch einen mit der zu untersuchenden Farbstofflösung gefüllten elektrolytischen Stromschlüssel, wie ihn E. Müller[1]) empfiehlt.

An Stelle des *U*-Gefässes der Zelle verwendete ich auch zwei ineinander hineinpassende Bechergläser, von denen das innere einen ab-

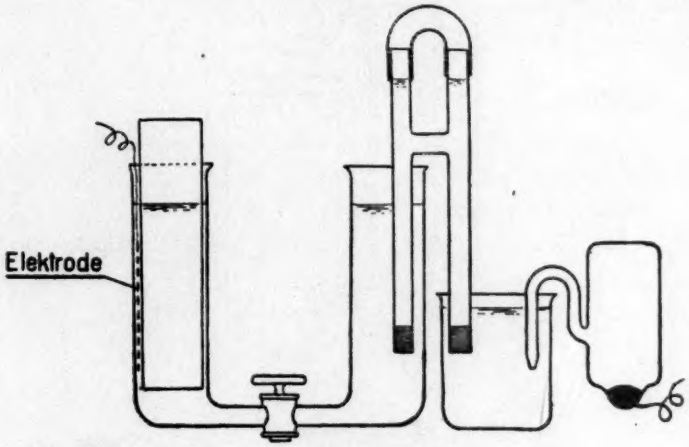


Fig. A.

gesprengten Boden hatte. Die belichtete Elektrode befand sich auch in diesem Falle zwischen den Seitenwänden der Bechergläser, während der Stromschlüssel mit einem Schenkel in dem innern Becherglas, mit dem andern in einem eine $\frac{n}{1}$ *KCl*-Lösung enthaltenden Zwischengefäss steht, in das auch die Normalelektrode ihren kapillaren Ansatz taucht.

Es wurden auch Versuche mit Gaselektroden ausgeführt, und dabei die bekannten für Gasketten gebräuchlichen Zellen verwendet (s. Fig. B). Um auch in diesem Falle die Elektrode in der dem Licht am besten exponierten Lösungsschicht zu haben, und um die Gasblasen zu zwingen, die Elektrode gut zu bespülen, befand sich als

[1]) Elektrochem. Praktikum.

Verdrängungskörper ein Reagenzglas im Innern der Zelle. Es blieb so nur wenig Spielraum, in welchem sich die Elektrode befand und die Gasblasen aufsteigen mussten.

Den bei den Versuchen verwendeten Wasserstoff entnahm ich teils einem Kippapparat, teils einer Bombe. Im ersteren Falle wurde er

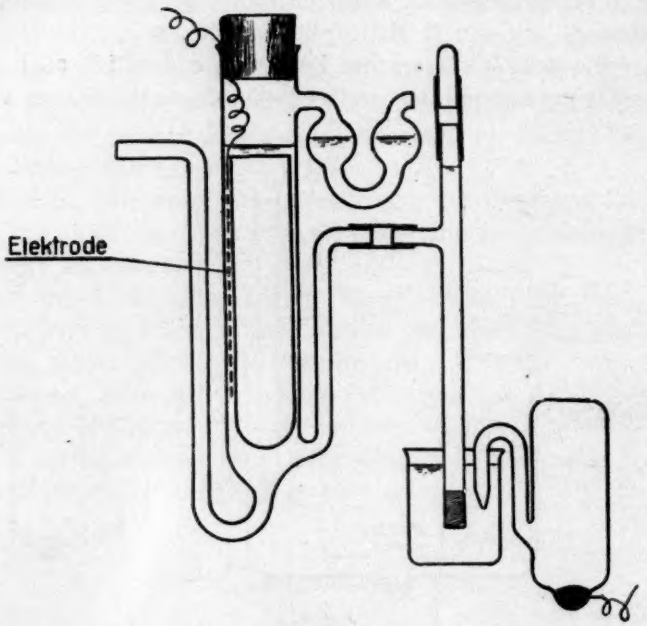


Fig. B.

vor Gebrauch in zwei Waschflaschen, wovon eine eine alkalische, die andere eine saure Kaliumpermanganatlösung enthielt, gewaschen. Der Bombenwasserstoff, dessen Analyse bis 1·9% Sauerstoff ergeben hatte, wurde über glühendes Kupfer zu den Zellen geleitet.

Bei meinen Versuchen mit Sauerstoffzusatz entnahm ich das Gas immer einer Bombe, und verwandte ihn ohne weitere Vorbehandlung.

2. Die Elektroden.

Schon Vorversuche ergaben bedeutend stärkere Belichtungseffekte an den blanken Platinnetzelektroden als an den platinierten. Zudem stellen sich diese sowohl im Dunkeln wie auch im Licht viel lang-

samer auf das stationäre Potential ein, was auch schon G. Trümpler[1]) bemerkt hat, und früher von E. Baur unter Annahme einer Depolarisation der Elektrode durch dunkle, in den Hohlräumen befindliche Lösung erklärt wurde.

Als Beispiel für die grössere Empfindlichkeit der blanken Elektroden verweise ich auf Belichtungstabelle 30, wo neben einer blanken Elektrode in ein und derselben Lösung noch eine platinierte exponiert wurde.

Ich habe deshalb mit Ausnahme der Versuche bei Sauerstoffzusatz meine Belichtungen mit blanken Platindrahtnetzen durchgeführt. Im Sauerstoffstrom ist man auf platinierte Elektroden angewiesen, weil die blanken nicht auf ein merklich höheres Dunkelpotential als das Luftpotential kommen, während die platinierten sich weit mehr dem theoretischen Sauerstoffpotential nähern.

Die einzelnen Elektroden haben folgende Dimensionen:

Elektroden	I—VI	zwischen	300—400 qmm,
„	IB—VIB	„	800—1200 qmm,
„	1—3	„	800—900 qmm.

Die letzteren sind platiniert.

Die Elektroden wurden nach jedem Versuch mit Wasser und Alkohol vom alten Farbstoff gereinigt, und unmittelbar vor Einsetzen in eine neue Lösung ausgeglüht.

3. Das Messverfahren.

Die Potentiale wurden gegen die $^1/_1$-normal Kalomelelektrode unter bezug auf ein Westonsches Normalelement nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode mit einem sehr empfindlichen Kapillarelektrometer als Nullinstrument gemessen. Die Messbrücke stellte ein 2 m langer Gefällsdraht dar, an dessen Enden ein Akkumulator von ca. 2 Volt Spannung angelegt war. Auf diese Weise kompensierte 1 mm Messdraht 1 Millivolt, und falls der Zellenwiderstand nicht zu gross war, liessen sich die Zehntelmillivolt schätzen. Ich begnügte mich jedoch allgemein mit der Genauigkeit von einem Millivolt.

Da die Lichtpotentiale der Uranylzellen nach Titlestad[2]) einem recht beträchtlichen negativen Temperaturkoeffizienten unterworfen sind, musste ich auch auf Konstanz der Temperatur achten. Ich hatte

[1]) Loc. cit. S. 450.
[2]) Loc. cit.

aus diesem Grund anfänglich die Zellen in einen Glastrog mit laufendem Wasser gestellt. Der Einfachheit halber benützte ich aber später nur noch einen grossen Wassertrog von 1 cm Dicke, der zwischen Lichtquelle und Zelle gestellt, die Wärmestrahlen vom Photoelement genügend abhielt, so dass die Temperaturkonstanz auch so hinreichte. Nach einer Belichtung von ca. 40 Minuten betrug die Temperaturzunahme der lichtempfindlichen Lösung 2° C., was keine merkliche Verschiedenheit des Effektes bedingte.

4. Lichtquelle.

Die Lichtquelle war bei allen Versuchen eine Halbwattlampe von 3000 Kerzen Lichtstärke. Der Abstand der Zellen vom Licht ist in jedem einzelnen Falle angegeben.

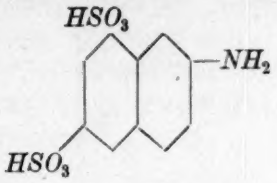
5. Die lichtempfindlichen Farbstoffe.

Die zur Herstellung der lichtempfindlichen Lösungen benützten Farbstoffe sind mir alle bis auf das Chininsulfat, welches das im Handel erhältliche Produkt ist, in liebenswürdiger Weise von Herrn Professor Dr. H. E. Fierz aus der Sammlung des technisch-chemischen Laboratoriums der eidgenössischen technischen Hochschule zur Verfügung gestellt worden, und sind somit möglichst reine Produkte. Ich möchte an dieser Stelle nicht verfehlen, Herrn Professor Fierz für dieses freundliche Entgegenkommen meinen besten Dank auszusprechen.

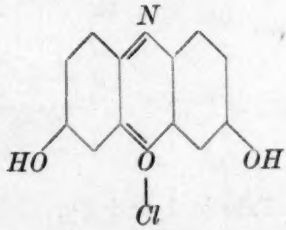
Folgende Farbstoffe kamen zur Verwendung:

1. Rhodamin B., das Phtalein des Diäthyl-metamidophenols (basisches Chlorhydrat) in Wasser leicht löslich mit gelber Fluoreszenz.
2. Rhodamin 3B., ein Äthylester des Tetraäthylrhodamins (Chlorhydrat).
3. Eosinnatrium, das Natriumsalz des Tetrabromfluoreszeins (bromiertes Tetraoxyphtalophenonanhydrids) in Wasser löslich mit grüner Fluoreszenz.
4. Chininsulfat, auf Zusatz von wenig Schwefelsäure leicht löslich mit blauer Fluoreszenz.
5. Tetrachlorfluoreszein (chloriertes Tetraoxyphtalophenonanhydrid) in Wasser schwer löslich mit gelber Fluoreszenz.
6. Phosphin, ein Gemenge von Hydrochloriden des Chrysanilins mit dessen Homologen Chrysotoluidin, mit gelbgrüner Fluoreszenz in Wasser löslich.

7. Amido-G.-Salz 2—6—8, das Natriumsalz der Naphtylamindisulfonsäure 2—6—8 mit blauer Fluoreszenz in Wasser löslich.



8. Amido-G.-Salz 2—5—7, das Natriumsalz der Naphtylamindisulfonsäure 2—5—7 mit blaugrüner Fluoreszenz löslich.
9. Resorufin, ein Oxazinfarbstoff von der Formel[1]): Kolloidal in Wasser löslich.



6. Messungen.

Die zahlreichen Messungen sind aus den folgenden Tabellen ersichtlich, zudem sind alle stärkeren Lichteffekte noch graphisch dargestellt. In den Tabellen ist die Zeit in Minuten, die elektromotorische Kraft der aus Normalelektrode und Photozelle bestehenden Voltakette in Millivolt angegeben. Auf den Kurven ist die Zeit die Abszisse, das Potential die Ordinate. Das Ende der Belichtung ist durch einen senkrechten Strich bezeichnet, während der Anfang derselben immer auf die Zeit 0 fällt.

a) Rhodamin.

Bei den Versuchen mit wässeriger Rhodaminlösung ohne Zusatz (Fig. 1a, b, c, d) fällt die Verschiedenheit des Effektes auf, und das selbst für die gleiche Lösung. Der Effekt ist also sowohl in seiner Grösse als in seiner Richtung von der Elektrode abhängig.

Dieses Schwanken des Effektes verschwindet, sobald sich ein Zusatz in der Lösung befindet: mit Chlorkaliumzusatz sinkt das Dunkel-

[1]) H. Th. Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie S. 417.

potential gegenüber den auch nicht konstanten Dunkelpotentialen der Versuche 1—4, während der Effekt ausgesprochen positiv wird (Figur 2a und b).

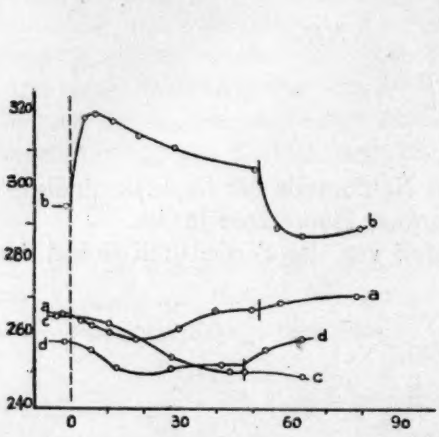


Fig. 1.

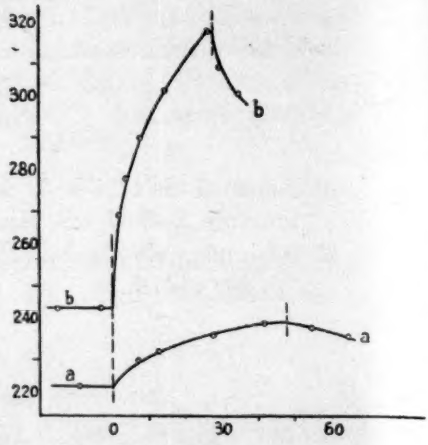


Fig. 2.

Tabelle 1 und 2[1]).

Versuch	Lösungen
1—4	mit 0·5 ‰ Rhodamin B.
5	60 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 5 ccm 3·5 mol. *KCl*.
6	60 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 40 ccm 3·5 mol. *KCl*.

Versuch	1	2	3	4	5	6
Figur	Ia	Ib	Ic	Id	2a	2b
Elektrode	IV	V	III	V	IB	III
Lampenentfernung cm	40	40	34	34	43	42
Dunkelpotential MV.	265	294	265	258	223	244
Belichtungsdauer Min.	52	52	48	48	48	28
Maxim. Lichtpot. MV.	267	320	250	249	240	319

Interessant ist demnächst der Einfluss von Alkohol auf den Effekt. Während bei Alkoholzusatz bis ca. 48 % das Potential im Licht eher negativ wird (Fig. 3c und 3d) ist bei 77 % (Versuch 37) keine Verschiebung, bei 96 % Alkohol mit Rhodamin B jedoch eine starke Positivierung wahrzunehmen (Fig. 4a). Der letztere Befund steht in Über-

[1]) Die Ziffern der Tabellen stimmen stets mit den dazu gehörenden Figurenziffern überein.

einstimmung mit den Beobachtungen von A. Goldmann. Bei Fig. 3c tritt deutlich die Übereinanderlagerung eines positiven und negativen Effektes zutage. Anfänglich überwiegt dieser, während nach 11 Minuten Belichtung jener zum Vorschein kommt.

Gleichzeitiger Zusatz von Chlorkalium und Alkohol positiviert auch dann (Fig. 3b, e, f, g), wenn mit Alkohol allein (Fig. 3a, Versuch 37) Positivierung noch nicht eintritt.

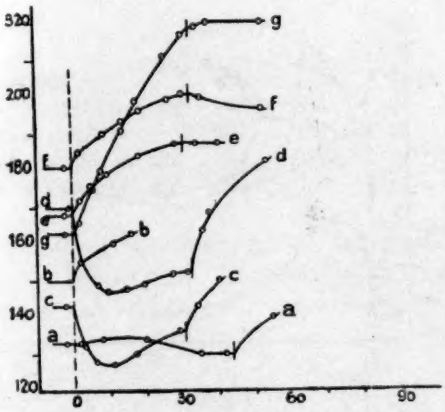


Fig. 3.

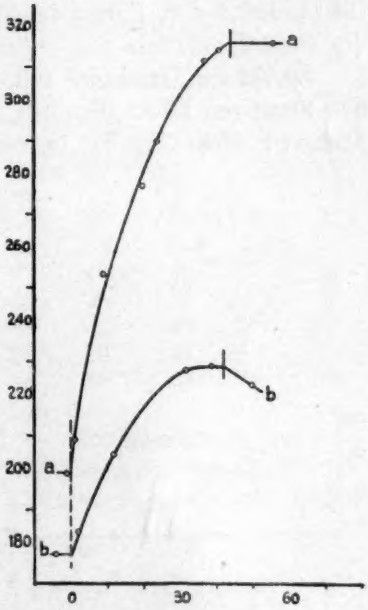


Fig. 4.

Tabelle 3 und 4.

Versuch	Lösungen
7	40 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 40 ccm 96 % Alkohol.
8	40 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 40 ccm 96 % Alkohol + 2 ccm 1/1 mol. *KCl*.
9	40 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 40 ccm 96 % Alkohol.
10	2. Belichtung der Lösung von Versuch 9.
11	Lösung von Versuch 7 + 2 ccm 3·5 mol. *KCl*.
12	2. Belichtung der Lösung von Versuch 11.
13	10 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 40 ccm 96 % Alkohol + 5 ccm 3·5 mol. *KCl*
14	96 % Alkohol mit Rhodamin B.
15	60 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 20 ccm 100 % Acetaldehyd.

Versuch	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Figur	3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	4a	4b
Elektrode	I	I	IB	IB	I	I	VI	VI	IIB
Lampenentfernung cm	33	33	44	44	33	33	42	45	42
Dunkelpotential MV.	133	150	143	170	168	181	163	200	178
Belichtungsdauer Min.	44	16	31	33	31	33	33	44	42
Maxim. Lichtpot. MV.	135	263	127	147	188	201	218	317	229

Die Fig. 5a, b und c veranschaulichen die Positivierung bei 0·6 %, 0·8 % und 6·2 % Formaldehydzusatz. Beachtenswert ist das Sinken des Dunkelpotentials proportional zum Aldehydgehalt.

Zusatz von Oxalsäure ruft in kleinen Mengen, ähnlich wie Alkohol den negativen Effekt (Fig. 6a), bei grösserer Konzentration jedoch den positiven Effekt (Fig. 6e) hervor. Die Fig. 6b und c lassen schön die

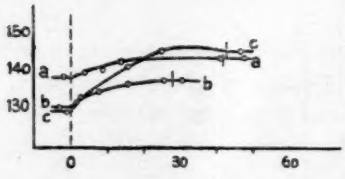


Fig. 5.

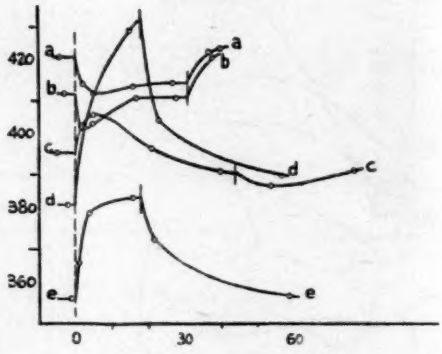


Fig. 6.

Zwischenstadien erkennen, während die Lösung der Fig. 6d zu dem Oxalsäurezusatz von Fig. 6c noch einen solchen von 5 ccm $^1/_1$ mol. *KCl* erhalten hat. Die Dunkelpotentiale liegen hier bedeutend höher als bei den Versuchen 1—4, was auf das Sauerwerden der Lösung infolge der Oxalsäure zurückzuführen ist. Auf gleiche Acidität bezogen, sind sie jedoch zweifellos beträchtlich tiefer als die Potentiale der Fig. 1—4. Das an der Platinelektrode herrschende Potential ist ja von Haus aus ein Sauerstoff- bzw. Luftpotential, und steht als solches in seinem Absolutwerte in der bekannten Abhängigkeit von der Acidität des Elektrolyten. Es gibt offenbar ein gewisses Dunkelpotential, welches die höheren Negativierungspotentiale (Kurven a, b) von den tieferen Positivierungspotentialen (Kurven c, d, e) scheidet.

Tabelle 5 und 6.

Versuch	Lösungen
16	60 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 9 ccm 10 % Formaldehyd.
17	100 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 4 ccm 10 % Formaldehyd.
18	Lösung von Versuch 16 + 10 ccm 40 % Formaldehyd.
19	100 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 3 ccm $\frac{m}{5}$ Oxalsäure.
20	100 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 10 ccm $\frac{m}{5}$ Oxalsäure.
21	100 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 43 ccm $\frac{m}{5}$ Oxalsäure.
22	Lösung von Versuch 21 + 5 ccm $^1/_1$ mol. *KCl*.
23	100 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 60 ccm $\frac{m}{5}$ Oxalsäure.

Versuch	16	17	18	19	20	21	22	23
Figur	5a	5b	5c	6a	6b	6c	6d	6e
Elektrode	IB	VI	IB	V	VI	V	V	VI
Lampenentfernung cm	46	42	46	32	32	32	34	39
Dunkelpot. MV.	139	131	130	422	412	396	382	357
Belichtungsdauer Min.	42	28	43	31	31	44	18	18
Maxim. Lichtpot. MV.	144	138	147	412	402	407	432	384

Eine Negativierung ruft der Zusatz von oxalsaurem Ammonium hervor (Fig. 7a, b). Das tiefe Potential von Versuch 25 (Fig. 7b) kommt von der Alkalität her. Diese verändert den Effekt nicht merklich, in-

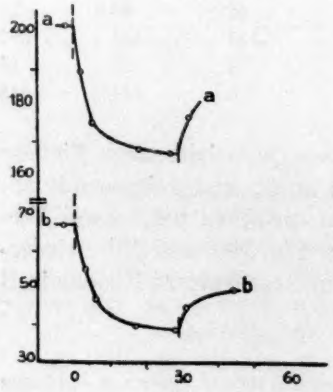


Fig. 7.

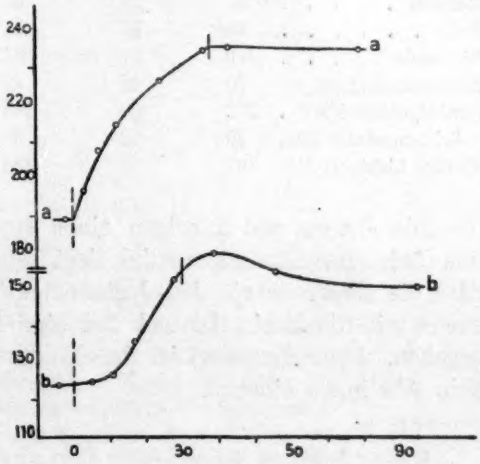


Fig. 8.

dem der etwas geringere Ausschlag wahrscheinlich auf Rechnung der nicht vollkommenen Abklingung der vorhergehenden Belichtung zu setzen ist.

Mit den bisherigen Zusätzen konnte ich keine Schwächung der Fluoreszenz beobachten, dagegen tritt eine solche mit Ferrisulfat ein, und auffallenderweise verschwindet damit der Lichteffekt (Versuche 38 und 39).

Dagegen tritt mit Ferrosulfat eine Positivierung ein, die wie auf Fig. 8 ersichtlich, sehr schlecht abklingt, offenbar, weil unterdessen eine Oxydation des Ferrosalzes durch Einwirkung der Luft stattgefunden hat (Fig. 8a, b).

Tabelle 7, 8 und 9.

Versuch	Lösungen
24	50 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 50 ccm $\frac{m}{10}$ oxalsaures Ammonium.
25	Lösung von Versuch 24 + 15 ccm $\frac{m}{1}$ Natriumkarbonat.
26	60 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 10 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrosulfat.
27	$\frac{m}{10}$ Ferrosulfat + Rhodamin B.
28	80 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 20 ccm Jodlösung[1].
29	2. Belichtung der Lösung von Versuch 28.

Versuch	24	25	26	27	28	29
Figur	7a	7b	8a	8b	9a	9b
Elektrode	IIB	III	III	IIIB	III	III
Lampenentfernung cm	40	42	42	42	36	36
Dunkelpotential MV.	202	67	189	124	564	527
Belichtungsdauer Min.	29	29	38	30	20	23
Maxim. Lichtpot. MV.	167	39	236	155	434	445

Die Fig. 9a und b zeigen einen starken negativierenden Einfluss von Jod. Das Dunkelpotential liegt sehr hoch, und zeigt somit an, dass die Elektrode ein Jod-Jodionpotential erworben hat. Zwei Versuche mit Rhodamin 3B und Jod sind in Fig. 10a und 10b wiedergegeben. Bemerkenswert ist dabei, dass im Gegensatz zu Rhodamin B kein Abklingen einsetzt.

[1] Unter Jodlösung hier und in der Folge wird stets gesättigte, wässerige Jodlösung verstanden.

Als Parallele zum Chlorkaliumsalz führte ich noch Versuch 32 (Fig. 10c) und 40 durch, mit Rhodamin in 1 mol. und 2 mol. Salzsäure. Der positivierende Einfluss von Chlorion tritt hier auch hervor, aber merkwürdig schwächer. Bei Versuch 40 ist mit 2 mol. Salzsäure nur eine positivierende Tendenz zu sehen.

Bei Zusatz von Vanadylsulfat bewirkt das Licht wiederum eine starke Positivierung (Fig. 11a, b).

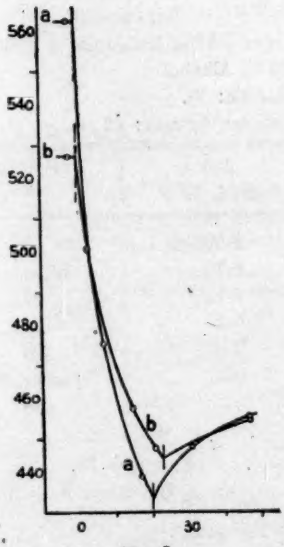


Fig. 9.

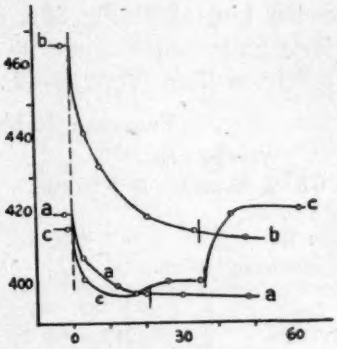


Fig. 10.

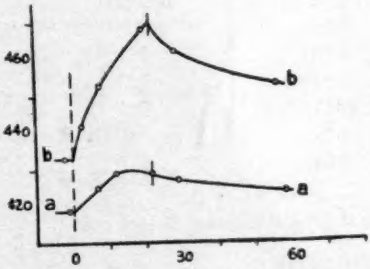


Fig. 11.

Tabelle 10 und 11.

Mit Versuch 35 (Fig. 33a).

Versuch	Lösungen
30	80 ccm 0·5 ‰ Rhodamin 3B + 10 ccm Jodlösung.
31	60 ccm 0·5 ‰ Rhodamin 3B + 40 ccm Jodlösung.
32	50 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 50 ccm 1 mol. Salzsäure.
33	70 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 2 ccm 1/2 mol. V_2O_4 in 1/1 H_2SO_4.
34	70 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 10 ccm 1/2 mol. V_2O_4 in 1/1 H_2SO_4.
35	0·5 ‰ Rhodamin B mit durchströmendem Wasserstoff aus Bombe.

Versuch	30	31	32	33	34	35
Figur	10a	10b	10c	11a	11b	33a
Elektrode	IIB	IV	IIB	IB	IV	IB
Lampenentfernung cm	38	40	36	40	36	44
Dunkelpotential MV.	420	466	416	419	433	−372
Belichtungsdauer Min.	21	35	36	22	22	7
Maxim. Lichtpot. MV.	398	114	397	430	450	−336

Die Versuche an einer Wasserstoffelektrode zeigen einen positivierenden Lichteffekt (Fig. 33a, S. 585 und Versuch 41), während die platinierte Sauerstoffelektrode im gleichen Fall eine kleine Negativierung erkennen lässt (Versuch 42).

Versuche 36 bis 42 (ohne Figur).

Versuch 36.

30 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 20 ccm 96 % Alkohol.
Elektrode: III.
Lampenentfernung: 38 cm.

Zeit 22./V. 19.	Pot. III MV.
9·17	233
9·18	belichtet
9·22	233
9·26	231
9·54	230
10·17	237
10·18	verdunkelt
10·26	237

Versuch 37.

10 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 40 ccm 96 % Alkohol.
Elektrode: VI.
Lampenentfernung: 42 cm.

Zeit 31./V. 19.	Pot. VI MV.
9·09	95
9·10	belichtet
9·12	97
9·19	96
9·38	96
9·41	verdunkelt
9·45	96

Versuch 38.

70 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 1 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrisulfat.
Elektrode: IB.
Lampenentfernung: 46 cm.

Zeit 11./VI. 19.	Pot. IB MV.
9·22	496
9·24	belichtet
9·26	497
9·39	496
10·06	496
10·07	verdunkelt
10·12	495
10·46	496

Versuch 39.

70 ccm 0·5 ‰ Rhodamin B + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrisulfat.
Elektrode: IIB.
Lampenentfernung: 44 cm.

Zeit 11./VI. 19.	Pot. IIB MV.
2·33	511
2·35	belichtet
2·36	511
2·46	512
3·07	512
3·09	verdunkelt
3·19	512
3·56	507

Versuch 40.
2 mol. Salzsäure + Rhodamin B.
Elektrode: III.
Lampenentfernung: 37 cm.

Zeit 24./VI. 19.	Pot. III MV.
8·28	388
8·30	belichtet
8·33	389
8·51	390
9·03	390
9·03	verdunkelt
9·10	393

Versuch 41.
0·5 ‰ Rhodamin B mit durchströmendem Wasserstoff aus Kippapparat.
Elektrode: IIB.
Lampenentfernung: 36 cm.

Zeit 16./VII. 19	Pot. IIB MV.
2·25	— 221
2·30	— 221
2·30	belichtet
2·33	— 206
2·40	— 191
2·50	— 169
2·51	verdunkelt
3·04	— 162
3·13	— 173
3·36	— 193

Versuch 42.
0·5 ‰ Rhodamin B mit durchströmendem Sauerstoff aus Bombe.
Elektrode: I.
Lampenentfernung: 38 cm.

Zeit 19./VII. 19.	Pot. I MV.
10·52	423
11·03	426
11·04	belichtet
11·09	420
11·14	417
11·19	416
11·19	verdunkelt
11·25	421
11·30	423

Die Belichtungen der Rhodaminlösung mit Pikrinsäure-Sublimat- und Hydrochinonzusatz scheiterten an dem Umstand, dass in allen drei Fällen schon vor der Belichtung der Farbstoff ausfällt.

Überblickt man die verschiedenen Einflüsse, so scheint es zunächst schwierig, ein Gesetz zu finden. Beim Uranylion war gefunden worden [1]), dass Reduktionsmittel den negativen Effekt hervorbringen und Oxydationsmittel den positiven. Zum Beispiel negativiert U^{IV}, Oxalation,

[1]) G. Trümpler, loc. cit.

und dergleichen, während Vanadylion (V^{IV}) positiviert. Dies deuten wir wohl am besten so, dass wir die folgenden Photolysen voraussetzen:

$$U^{VI}\begin{cases}\oplus\oplus + U^{IV} = U^{VI}\\ \ominus\ominus + 2H^{\cdot} = H_2,\end{cases}$$

$$U^{VI}\begin{cases}\oplus \quad + OH' \rightarrow O_2\\ \ominus \quad + V^{IV} = V^{III}.\end{cases}$$

Indem das einemal Wasserstoff an die Elektrode wandert und derselben ein Wasserstoffpotential aufdrückt, entsteht der Negativeffekt, und das anderemal in entsprechender Weise durch Sauerstoffbeladung der Positiveffekt. Ist Chlorion zugegen, so haben wir es, wenn Positivierung eintritt, offenbar mit der Entladung dieses Ions zu tun.

Ein entsprechendes Verhalten — wir wollen es den Urantypus nennen — macht sich beim Rhodamin manchmal auch geltend. Zum Beispiel kann in dieser Hinsicht auf den positivierenden Einfluss gerade des Vanadylions verwiesen werden, desgleichen auf den negativierenden Einfluss kleiner und mässiger Mengen von Alkohol und Oxalat oder Oxalsäure. Auch der positivierende Einfluss des Chlorions wird wieder gefunden.

In den andern Fällen aber tritt gerade das Gegenteil von der Reaktion der Uranylsalze ein, nämlich: Zusatz des Reduktionsmittels macht positiv, und Zusatz des Oxydationsmittels negativ. Dieses Verhalten wollen wir den Farbstofftypus nennen. Um dies zu verstehen, müssen wir beachten, dass in den Uransalzlösungen das Dunkelpotential durch die Zusammensetzung der Lösung gegeben und festgelegt ist, während die Farbstofflösungen mit allen möglichen Elektrodenpotentialen verträglich sind. Werden keine weiteren Zusätze gemacht, so tragen die Platinelektroden, wie schon bemerkt, Luftpotentiale, kommen aber potentialbestimmende Reduktions- oder Oxydationsmittel hinzu, so sind es diese letzteren, die der Elektrode ihr Potential aufdrücken. Was dann im Lichte gemessen wird, ist die Alteration eines solchen Potentials. Sei nun z. B. eine Sauerstoffelektrode gegeben, und bestehe der photolytische Prozess am Rhodamin in einer spurenweisen Knallgasbildung nach dem Schema

$$\text{Rhodamin}\begin{cases}\oplus + OH' \longrightarrow O_2\\ \ominus + H^{\cdot} \longrightarrow H_2,\end{cases}$$

so werden die solchergestalt hinzukommenden Sauerstoffspuren von

der Elektrode nicht bemerkt werden. Dagegen wird sie gegen die gleichzeitig auftretenden Wasserstoffspuren empfindlich sein; dieselben werden eine depolarisierende Wirkung ausüben, die nach bekannten Prinzipien, nämlich nach dem Massenwirkungsgesetz in seiner Anwendung auf Elektrodenpotentiale, gerade für Spuren um so beträchtlicher wird, je positiver das Ausgangspotential ist. Ein gleiches gilt vice versa für eine Wasserstoffelektrode.

Diese Betrachtung liefert also das Ergebnis, dass Wasserstoffelektroden unter dem Einfluss von belichtetem Farbstoff durch Depolarisation eine Positivierung ergeben, und Sauerstoffelektroden eine Negativierung. Dies ist es eben, was der Versuch lehrt. Wird der Elektrode durch Reduktionsmittel, wie Aldehyd, viel Alkohol, viel Oxalsäure oder Ferrosalz, ein wasserstoffähnliches Potential erteilt, oder durch Oxydationsmittel wie Ferrisalz oder Jod ein sauerstoffähnliches, so bleiben dieselben Verhältnisse bestehen. Nur wenn die Zusätze nicht, oder nicht ausgesprochen auf die Elektrode wirken (z. B. wenig Alkohol oder wenig Oxalsäure), und die Elektrode von Haus aus ein geeignetes Potential trägt, wird der entgegengesetzte, nämlich der von Verhalten der Uranylsalze her geläufige Effekt zur Entwicklung gelangen, oder auch eine Unempfindlichkeit entstehen, wie z. B. beim Ferriion beobachtet.

Im allgemeinen wird man also bei stark positiven und stark negativen Grundpotentialen die deutlichsten Ausschläge bekommen, und zwar allemal nach der Richtung eines mittleren Potentials.

Die Versuchsergebnisse stehen mit dieser Betrachtung im Einklang. Wir sind also wohl imstande, das anscheinend komplizierte Verhalten zu verstehen und in recht einfacher Weise zu überblicken, wenn wir uns auf den Standpunkt von Baurs photolytischer Theorie stellen.

Dasselbe Verhalten, das wir beim Rhodamin angetroffen haben, wiederholt sich bei den andern Farbstoffen. Nachdem schon hier die Theorie entwickelt ist, wird dem nachfolgend mitzuteilenden Versuchsmaterial nur die Aufgabe zukommen, zur Erhärtung und Bestätigung der dargelegten Auffassung zu dienen. Dementsprechend werde ich mich in der Wiedergabe so kurz wie möglich fassen.

b) Eosin.

Bei Belichtung einer wässerigen Eosinlösung stellt sich stets ein starker negativer Effekt ein (Fig. 12a, b), der sich durch Chlorkaliumzusatz, gleich wie bei Rhodamin, in einen positiven verwandeln lässt.

Die Fig. 12c und d lassen sowohl das tiefere Potential infolge des Chlorkaliumzusatzes, wie auch die durch denselben veranlasste Positivierung gegen Ende der Belichtung erkennen. Bei stärkerer (4·5 % und 7·4 %) Chlorkaliumkonzentration (Fig. 12e, f) stellt sich die Positivierung schon zu Anfang der Belichtung ein.

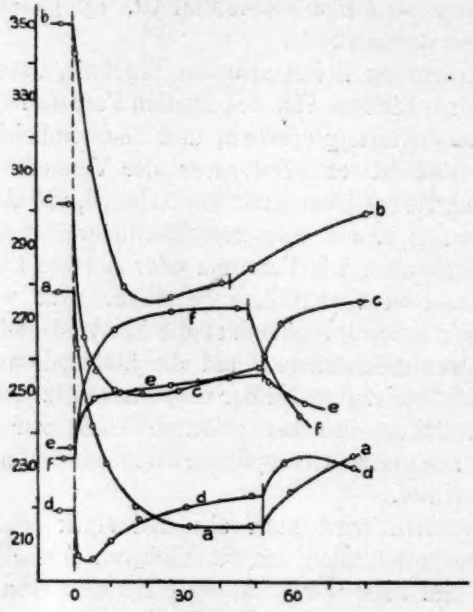


Fig. 12.

Tabelle 12.

Versuch	Lösungen
43	1 ‰ Eosin.
44	1 ‰ Eosin.
45	60 ccm 1 ‰ Eosin + 2 ccm 1/1 mol. *KCl*.
46	60 ccm 1 ‰ Eosin + 3 ccm 3·5 mol. *KCl*.
47	60 ccm 1 ‰ Eosin + 13 ccm 3·5 mol. *KCl*.
48	1 mol. *KCl* + Eosin.

Versuch	43	44	45	46	47	48
Figur	12a	12b	12c	12d	12e	12f
Elektrode	I	V	IIB	VI	VI	IV
Lampenentfernung cm	38	32	42	40	42	34
Dunkelpotential MV.	278	351	302	219	236	233
Belichtungsdauer Min.	52	42	52	52	52	48
Maxim. Lichtpot. MV.	215	275	250	205	256	274

Alkoholzusatz zu Eosin positiviert gleichfalls (Fig. 13a), und zwar absoluter Alkohol mit Eosin sehr stark (Fig. 13b).

Schwerer lassen sich die Verhältnisse mit Acetaldehydzusatz überblicken. Bei $9^1/_2$ % Aldehyd (Fig. 13c) bewirkt das Licht einen starken positiven Effekt von der Form, wie wir ihn beim Alkohol schon angetroffen haben. Bald nach Überschreiten dieses Mengenverhältnisses verläuft die Potentialkurve wellenförmig — stets jedoch so, dass in den ersten Minuten der Belichtung die Potentialkurve mit einer starken Positivierung beginnt (Fig. 13d).

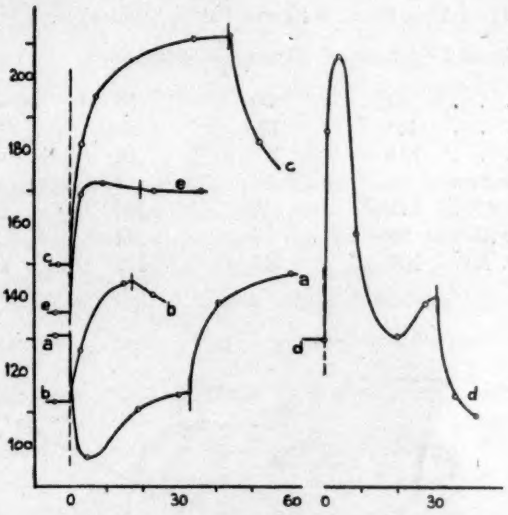


Fig. 13.

Sowohl Acetaldehyd wie Alkohol wirken stark auf die Lage des Dunkelpotentials der Lösung, welches sie entsprechend ihrer reduzierenden Natur tief legen.

Die Versuche 66 und 67 zeigen den verwischenden Einfluss von Jodlösung, ohne dass Abschwächung der Fluoreszenz zu beobachten war. Mit Fig. 13e treffen wir das schon 1904 von W. Straub[1]) untersuchte System Eosin-Jodkalium, wobei nach dem Schema

$$\text{Eosin} \begin{cases} \oplus + J' = \frac{1}{2} J_2 \\ \ominus + H^{\cdot} + \frac{1}{4} O_2 = \frac{1}{2} H_2 O \end{cases}$$

Jod frei gemacht, und Luftsauerstoff, der sich in der Lösung befindet, verbraucht wird, was eine Positivierung zur Folge hat, wie es auch

[1]) Münchner medizinische Wochenschrift **51**, 1093 (1904).

entsprechend der Chlorkaliumwirkung zu erwarten war. Dieses Verhalten findet sein Gegenstück in der negativierenden Wirkung von Jodlösung beim Rhodamin.

Tabelle 13.

Versuch	Lösungen
49	30 ccm 1 ‰ Eosin + 70 ccm 96 % Alkohol.
50	96 % Alkohol + Eosin.
51	100 ccm Eosin + 10 ccm 100 % Acetaldehyd.
52	50 ccm 1 ‰ Eosin + 50 ccm 100 % Acetaldehyd.
53	50 ccm 1 ‰ Eosin + 50 ccm $\frac{m}{1}$ Jodkalium.

Versuch	49	50	51	52	53
Figur	13a	13b	13c	13d	13e
Elektrode	IIIB	IIB	III	IV	IB
Lampenentfernung cm	38	36	32	38	38
Dunkelpotential MV.	131	113	150	130	137
Belichtungsdauer Min.	33	17	44	31	19
Maxim. Lichtpot. MV.	108	146	212	207	173

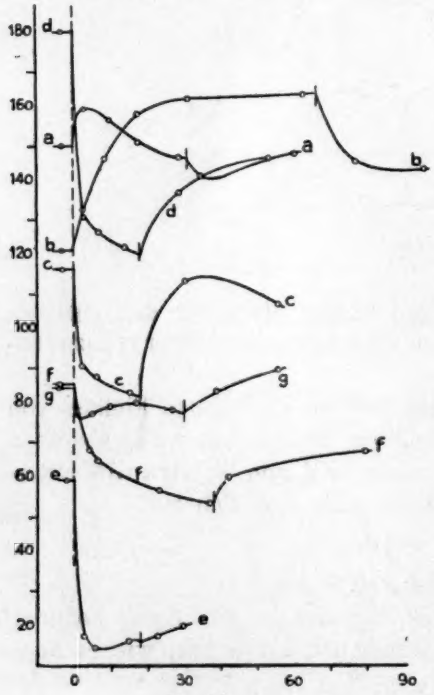


Fig. 14.

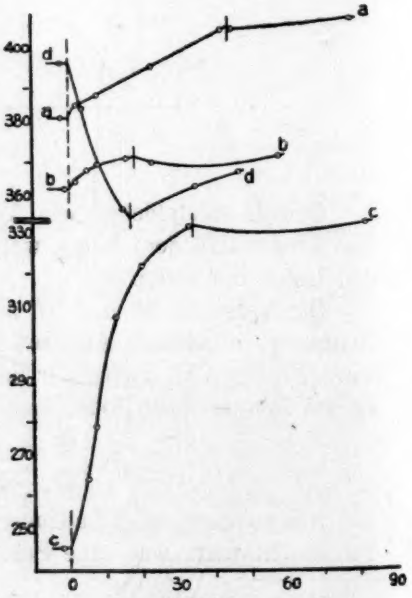


Fig. 15.

Ganz ähnlich wie mit Rhodamin wirken Formaldehyd und oxalsaures Ammonium mit Eosin (Fig. 14a, b bzw. 14c, d). Dieses ruft den negativen, jenes den positiven Effekt hervor. Beide Zusätze erteilen der Lösung ein tieferes Potential, doch ist bemerkenswert, dass proportional zum Formaldehydzusatz das Potential weiter fällt, proportional zum Ammoniumoxalat dagegen steigt.

Eine starke alkalische Eosinlösung mit Ammoniumoxalatzusatz wird im Versuch 58 belichtet. Der Effekt wird durch die Alkalität nicht merklich verändert, einzig das Abklingen wird dadurch verzögert (Fig. 14e).

Die Wirkung von Hydrochinon ist bei 0·1% Zusatz eine Negativierung (Fig. 14f), doch verschwindet der Effekt bei stärkerem Zusatz ganz und zugleich damit die Fluoreszenz (Fig. 14g und Versuch 68).

Tabelle 14.

Versuch	Lösungen
54	100 ccm 1‰ Eosin + 2 ccm 10% Formaldehyd.
55	60 ccm 1‰ Eosin + 10 ccm 10% Formaldehyd.
56	50 ccm 1‰ Eosin + 30 ccm $\frac{m}{10}$ oxalsaures Ammonium.
57	50 ccm 1‰ Eosin + 50 ccm $\frac{m}{10}$ oxalsaures Ammonium.
58	50 ccm 1‰ Eosin + 15 ccm $\frac{m}{1}$ Natriumkarbonat + 50 ccm $\frac{m}{10}$ oxalsaures Ammonium.
59	90 ccm 1‰ Eosin + 10 ccm $\frac{m}{10}$ Hydrochinon.
60	80 ccm 1‰ Eosin + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Hydrochinon.

Versuch	54	55	56	57	58	59	60
Figur	14a	14b	14c	14d	14e	14f	14g
Elektrode	I	III	I	IB	IIB	IIIB	IVB
Lampenentfernung cm	40	38	36	38	44	46	38
Dunkelpotential MV.	150	122	117	181	60	86	85
Belichtungsdauer Min.	18	67	18	18	18	38	30
Maxim. Lichtpot. MV.	160	164	82	121	15	54	77

Ungeachtet der leichten Fällung von Eosin durch Pikrinsäurezusatz, ergab diese Lösung doch eine Positivierung (15a), was mit der Wirkung des Sublimates zu vergleichen ist. Beide Stoffe sind Oxydationsmittel, die, im Gegensatz z. B. zum Jod, der Elektrode ein umkehrbares

Potential nicht erteilen. Gerade bei solchen Stoffen treffen wir vorwiegend diejenige Reaktion, die wir als den Urantypus bezeichneten.

Das Verschwinden des Effektes bei stärkerem Zusatz (Fig. 15b) ist auf das fast vollständige Ausfallen des Farbstoffes zurückzuführen.

Trotz leichten Ausfallens des Eosins infolge von Sublimatzusatz habe ich diese Lösung doch belichtet, wegen der schon von Chr. Winther[1]) an diesem System festgestellten Umsetzung. Die Fluoreszenz wird abgeschwächt mit diesem Zusatz, doch beobachtete ich dennoch eine Positivierung (Fig. 15c). Diese Reaktion entspricht dem Urantypus (nämlich Positivierung durch Oxydationsmittel) nach dem Schema:

$$E\begin{cases}\oplus + OH' \longrightarrow O_2\\ \ominus + HgCl_2 = HgCl + Cl'.\end{cases}$$

Versuche mit Ferro- und Ferrisulfat scheiterten am Ausfallen des Eosins.

Die Fig. 33b, S. 585 und 15d veranschaulichen uns den positiven bzw. negativen Effekt an einer Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode, die in Eosin tauchen.

Tabelle 15.

Mit Versuch 65 (Fig. 33b).

Versuch	Lösungen
61	70 ccm 1‰ Eosin + 30 ccm Pikrinsäure[2]).
62	70 ccm 1‰ Eosin + 50 ccm Pikrinsäure.
63	50 ccm 1‰ Eosin + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Sublimat.
64	1‰ Eosin mit durchströmendem Sauerstoff aus Bombe.
65	1‰ Eosin mit durchströmendem Wasserstoff aus Kippapparat.

Versuch	61	62	63	64	65
Figur	15a	15b	15c	15d	33b
Elektrode	III	III	V	2	IV B
Lampenentfernung cm	34	36	34	36	36
Dunkelpotential MV.	382	363	246	297	−491
Belichtungsdauer Min.	44	18	34	17	12
Maxim. Lichtpot. MV.	406	272	333	355	−410

Die Versuche mit Eosin verlaufen im Prinzip ganz wie die mit Rhodamin. Einerseits finden wir mit Sublimat, Jodion und Hydro-

[1]) Über optische Sensibilierung, Zeitschr. f. wiss. Photographie **9**, 205 (1911).

[2]) Nämlich gesättigte, wässerige Pikrinsäurelösung.

chinon den Uranylsalztypus, andererseits mit viel Formaldehyd, mit Sauerstoff und Wasserstoff den Fall der Elektrodendepolarisation, d. h. den Farbstofftypus.

Versuche 66 bis 68 (ohne Figur).

Versuch 66.

100 ccm 1‰ Eosin + 20 ccm Jodlösung + 2 ccm $\frac{m}{10}$ Jodkalium.

Elektrode: IV.
Lampenentfernung: 30 cm.

Zeit 27./V. 19.	Pot. IV. MV.
9·30	375
9·32	belichtet
9·35	375
10·07	366
10·15	366
10·16	verdunkelt
10·27	367
11·12	370

Versuch 67.

80 ccm 1‰ Eosin + 40 ccm Jodlösung.

Elektrode: IB.
Lampenentfernung: 36 cm.

Zeit 3./VII. 19.	Pot. IB MV.
2·00	558
2·04	belichtet
2·15	456
2·22	456
2·23	verdunkelt
2·33	455
3·08	454

Versuch 68.

$\frac{m}{10}$ Hydrochinonlösung + Eosin.

Elektrode: I.
Lampenentfernung: 39 cm.

Zeit 13./VI. 19.	Pot. I MV.
1·53	64
1·56	belichtet
1·58	64
2·14	60
2·25	59
2·27	verdunkelt
2·35	63
3·03	64

c) Chinin.

Die Fig. 16a, b, c stellen den negativen Effekt dar, der bei Belichtung von Chininsulfat in verschiedener Schwefelsäurekonzentration auftritt.

Mit Chlorkaliumzusatz (Versuch 83) entsteht eine Positivierung, die jedoch selbst mit viel Chlorkalium keine grossen Ausschläge ergibt.

Salzsäure, die stark vermindernd auf die Fluoreszenz wirkt, verwischt den Effekt (Versuch 84).

Auffallend ist die Abschwächung der Fluoreszenz des Chininsulfates durch Zusatz von Ferro- oder Ferrisulfat, und ein Verschwinden des Becquerel-Effektes mit Fe^{II}, und ein Verkümmern desselben mit Fe^{III} (Versuch 88 bzw. Fig. 16d und Versuch 87). Dasselbe Schicksal erleiden Becquerel-Effekt und Fluoreszenz mit Jod (Versuch 89) und Hydrochinon (Versuch 90 und 91). Dass beide Dinge im Zusammenhang stehen, ist unverkennbar, wenn auch das Ausklingen von Becquerel-Effekt und Fluoreszenz nicht immer zusammen stattfindet.

Fig. 16e gibt die Positivierung mit Vanadylsulfat; vgl. den Abschnitt Rhodamin.

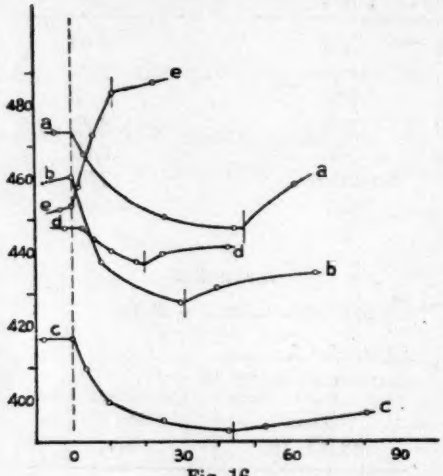


Fig. 16.

Tabelle 16.

Versuch	Lösungen
69	Chininsulfatlösung: 2·5 g Chininsulfat + 250 ccm H_2O + 25 ccm $\frac{m}{1}$ Schwefelsäure[1]).
70	70 ccm 10% Chininsulfatlösung + 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure.
71	70 ccm 10% Chininsulfatlösung + 8 ccm konzentrierte Schwefelsäure.
72	60 ccm 10% Chininsulfatlösung + 3 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrisulfat.
73	80 ccm 10% Chininsulfatlösung + 40 ccm $\frac{m}{10}$ V_2O_4 in $^1/_1$ Schwefelsäure.

[1]) In der Folge ist unter Chininsulfatlösung ohne weitere Angabe stets diese Konzentration verstanden.

Versuch	69	70	71	72	73
Figur	16a	16b	16c	16d	16e
Elektrode	IIB	IIIB	IIIB	IB	IB
Lampenentfernung cm	40	46	44	34	36
Dunkelpotential MV. .	474	461	418	448	453
Belichtungsdauer Min.	47	31	44	20	12
Maxim. Lichtpot. MV.	448	427	392	438	485

Bemerkenswerterweise konnte ich mit Alkohol und Acetaldehyd die Negativierung, die sich bei geringem Zusatz dieser Stoffe einstellt (Fig. 17a bzw. 17b), selbst mit grösseren Konzentrationen nur in einen geringen positiven Ausschlag (Versuch 85 bzw. 86) verwandeln.

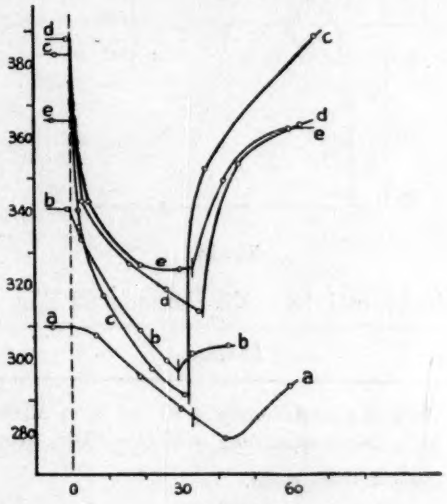


Fig. 17.

In scheinbarem Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen mit Oxalsäure steht deren Einfluss auf den Effekt mit Chininsulfat (Fig. 17c) und Chinin (Fig. 17d). Sie negativiert, und verhält sich somit nach dem Urantypus:

$$\text{Chinin} \begin{cases} \oplus + \frac{1}{2}\, C_2O_4'' = CO_2 \\ \ominus + H^{\cdot} \quad\quad = \frac{1}{2} H_2, \end{cases}$$

im Gegensatz zum Rhodamin und den folgenden Farbstoffen. Im Zusammenhang mit diesem Gegensatz bemerken wir, dass hier das Dunkelpotential recht hoch liegt, der geringe Oxalsäurezusatz also der Elektrode nicht unmittelbar reduzierende Eigenschaften erteilte.

Mit Ammoniumoxalat (Fig. 17e) finden wir Negativierung sowohl bei Chinin wie bei den andern Farbstoffen. Stark positivierend wirkt Formaldehyd (Fig. 18a, b).

Die Wasserstoff- und Sauerstoffelektrode im Chininsulfat verhalten sich (Fig. 33c, S. 585, Fig. 18c) gleich wie bei Eosin und Rhodamin. Das im Vergleich zu den Dunkelpotentialen der Wasserstoffelektrode in den übrigen Farbstofflösungen überaus hoch liegende Potential der Kurve Fig. 33c ist auf die Acidität des Elektrolyten zurückzuführen.

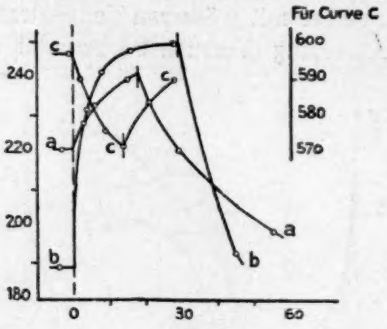


Fig. 18.

Tabelle 17 und 18. Mit Versuch 82 (Fig. 33c).

Versuch	Lösungen
74	40 ccm 10% Chininsulfatlösung + 60 ccm 96% Alkohol.
75	70 ccm 10% Chininsulfatlösung + 30 ccm 100% Acetaldehyd.
76	$\frac{m}{1}$ Oxalsäure + Chininsulfat.
77	$\frac{m}{1}$ Oxalsäure + Chinin.
78	25 ccm 10% Chininsulfatlösung + 45 ccm $\frac{m}{10}$ Ammoniumoxalat.
79	70 ccm 10% Chininsulfatlösung + 10 ccm 40% Formaldehyd.
80	70 ccm 10% Chininsulfatlösung + 20 ccm 40% Formaldehyd.
81	Chininsulfatlösung mit durchströmendem Sauerstoff.
82	Chininsulfatlösung mit durchströmendem Wasserstoff.

Versuch	74	75	76	77	78	79	80	81	82
Figur	17a	17b	17c	17d	17e	18a	18b	18c	33c
Elektrode	IIB	IVB	IIIB	IIIB	VI	IIIB	IIIB	2	IIB
Lampenentfernung cm	42	38	42	40	36	34	34	40	38
Dunkelpotential MV.	310	342	384	388	366	221	189	597	−189
Belichtungsdauer Min.	33	29	32	36	33	18	29	14	15
Maxim. Lichtpot. MV.	280	298	291	314	325	242	250	572	−130

Versuche 83 bis 91 (ohne Figur).

Versuch 83.

80 ccm 10% Chininsulfat + 10 ccm 3·5 mol. *KCl*.

Elektrode: IIB.

Lampenentfernung: 38 cm.

Zeit 5./VI. 19.	Pot. IIB MV.
9·05	400
9·08	belichtet
9·09	402
9·16	403
9·34	404
9·36	verdunkelt
9·40	403
9·54	403

Versuch 84.

1 mol. Salzsäure + Chinin.

Elektrode: VI.

Lampenentfernung: 38 cm.

Zeit 23./VI. 19.	Pot. IV MV.
9·45	389
9·49	belichtet
9·53	389
10·04	390
10·16	391
10·23	392
10·25	verdunkelt
10·35	393
10·51	392

Versuch 85.

10 ccm 10% Chininsulfatlösung + 90 ccm 91% Alkohol.

Elektrode: IVB.

Lampenentfernung: 40 cm.

Zeit 4./IX. 19.	Pot. IVB MV.
1·19	281
1·20	belichtet
1·24	288
1·29	292
1·36	292
1·37	verdunkelt
1·41	291
1·55	285
2·07	283

Versuch 86.

50 ccm 10% Chininsulfatlösung + 50 ccm 100% Acetaldehyd.

Elektrode: IB.

Lampenentfernung: 42 cm.

Zeit 1./VII. 19.	Pot. IB. MV.
2·38	421
2·40	belichtet
2·42	420
2·46	417
2·57	418
3·00	verdunkelt
3·10	414
3·28	414

Versuch 87.

60 ccm 10 % Chininsulfatlösung + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrisulfat. Elektrode: IIIB.

Lampenentfernung: 32 cm.

Zeit 1./VII. 19.	Pot. IIIB MV.
2·38	493
2·40	belichtet
2·42	490
2·46	488
2·57	484
3·00	verdunkelt
3·10	483
3·27	482

Versuch 88.

60 ccm 10 % Chininsulfatlösung + 10 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrosulfat. Elektrode: IIB.

Lampenentfernung: 38 cm.

Zeit 12./VI. 19.	Pot. IIB. MV.
8·30	296
8·34	belichtet
8·38	295
8·47	296
8·57	295
9·10	294
9·12	verdunkelt
9·16	294

Versuch 89.

50 ccm 10 % Chininsulfatlösung + 20 ccm Jodlösung.

Elektrode: IB.

Lampenentfernung: 36 cm.

Zeit 5./VII. 19.	Pot. IB MV.
2·23	432
2·25	belichtet
2·28	431
2·46	430
2·58	429
3·00	verdunkelt
3·14	427
3·40	425

Versuch 90.

50 ccm 10 % Chininsulfatlösung + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Hydrochinon. Elektrode: IVB.

Lampenentfernung: 45 cm.

Zeit 27./VI. 19.	Pot. IVB MV.
8·18	242
8·29	belichtet
8·31	242
8·42	241
8·52	241
8·56	verdunkelt
9·08	241
9·26	242

Versuch 91.

80 ccm 10 % Chininsulfatlösung + 20 ccm $\frac{m}{5}$ Hydrochinon. Elektrode: IV.

Lampenentfernung: 42 cm.

Zeit 4./VII. 19.	Pot. IV MV.
9·44	188
9·45	belichtet
9·45	186
10·09	185
10·10	verdunkelt
10·49	185

d) Tetrachlorfluoreszein.

Die beiden Kurven Fig. 19a und b zeigen den Becquerel-Effekt an wässerigen Tetrachlorfluoreszeinlösungen. Die Luftpotentialelektroden, welche wir in diesem Falle wieder vor uns haben, zeigen den negativen Effekt. Die Kurven Fig. 19c und 20a sind auffallend, weil hier im Gegensatz zum sonstigen Verhalten *Cl'*-Zusatz den Negativeffekt nicht

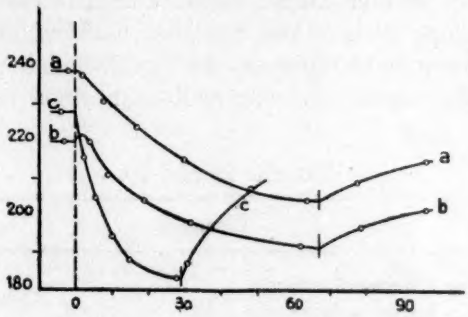


Fig. 19.

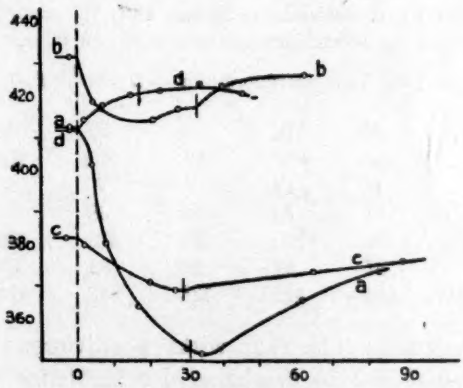


Fig. 20.

aufhob, sondern eher verstärkte. Freilich bewegt sich auch das Dunkelpotential aus Gründen, die mir nicht durchsichtig sind, stark nach der positiven Seite, so dass mit Rücksicht hierauf der negative Effekt allerdings erwartet werden kann.

Oxalsäure in kleiner Menge zugesetzt (Fig. 20b) negativiert den Effekt anfangs, später kommt eine schwache Positivierung noch zur Geltung; mit stärkerer Konzentration verkürzt sich der negative Ast

mehr und mehr, ähnlich wie bei anderen Farbstoffen. Ein vollständiges Verschwinden des negativen Astes konnte ich hier nicht beobachten (Versuch 96). Sicherlich hat man es hier und in analogen Fällen mit der Übereinanderlagerung der Reaktion im Sinne des Urantypus und der nach dem Farbstofftypus, welche die verbreitetere ist, zu tun.

Pikrinsäure (Fig. 20c) verhält sich abweichend wie beim Eosin (vgl. dieses). In höherer Konzentration annuliert sie den Effekt.

Schon geringe Mengen von Sublimat und Hydrochinon brachten jeglichen Effekt und die Fluoreszenz zum Verschwinden (Versuch 109, 110), während Vanadylzusatz in schwacher Konzentration eine Positivierung hervorrief (Fig. 20d).

Tabelle 19 und 20.

Versuch	Lösungen
92	0·5 ‰ Tetrachlorfluoreszein.
93	0·5 ‰ Tetrachlorfluoreszein.
94	1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 5 ccm 3·5 mol. Chlorkalium.
95	3·5 mol. Chlorkalium + Tetrachlorfluoreszein.
96	80 ccm 1 mol. Oxalsäure + 20 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein.
97	60 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 30 ccm Pikrinsäure[1]).
98	80 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 5 ccm $\frac{m}{2}$ V_2O_4 in $^1/_1$ Schwefelsäure.

Versuch	92	93	94	95	96	97	98
Figur	19a	19b	19c	20a	20b	20c	20d
Elektrode	IV	IV	I	V	I	IB	VI
Lampenentfernung cm	34	34	36	38	38	38	38
Dunkelpotential MV.	239	220	228	413	432	383	412
Belichtungsdauer	67	67	29	32	33	29	17
Maxim. Lichtpot. MV.	204	191	183	352	414	369	422

Ein Alkoholzusatz (Fig. 21a) wirkt positivierend wie sonst, und mit Acetaldehyd (Fig. 21b) erscheint der Lichteffekt wieder in einer wellenförmigen, anfangs positivierenden und darauf umschlagenden Kurve, ähnlich der, die starker Acetaldehydzusatz bei Eosin hervorruft. Auffallend ist das oft nur langsam einsetzende Abklingen bei Tetrachlorfluoreszein.

Fig. 21c veranschaulicht die Positivierung mit Formaldehyd, Fig. 21d den negativierenden Einfluss von 0·28 % Ammoniumoxalatzusatz.

[1]) Gesättigte, wässerige Pikrinsäurelösung.

Mit Jodkaliumzusatz stossen wir wieder auf die nicht abklingende Positivierung (Fig. 21e), wie beim Eosin (vgl. dieses).

Während Ferrisulfat den Lichteffekt ganz verschwinden macht (Versuch 107), ergibt ein Ferrosulfatzusatz eine Positivierung (Fig. 22a). Ferrisulfat wirkt stark schwächend auf die Fluoreszenz, wie auch Jod (Versuch 108). In diesem letzteren Falle verschwindet der Lichteffekt ebenfalls.

An der Sauerstoff- und Wasserstoffelektrode entspricht der Effekt (Fig. 22b bzw. 33d S. 585) völlig dem bei den anderen Farbstoffen. Die Gleichförmigkeit in diesem Verhalten ist eine wesentliche Stütze für die dargelegte Auffassung einer Elektrodendepolarisation auf Grund einer verborgenen Knallgasphotolyse.

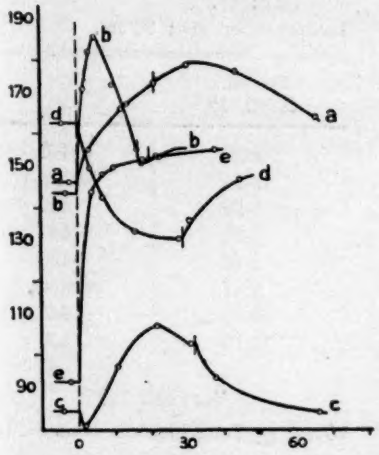


Fig. 21.

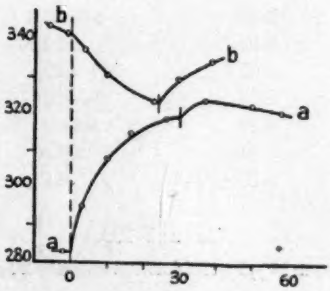


Fig. 22.

Tabelle 21 und 22. Mit Versuch 106 (Fig. 33d).

Versuch	Lösungen
99	96 % Alkohol + Tetrachlorfluoreszein.
100	20 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 50 ccm 100 % Acetaldehyd.
101	40 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 30 ccm 40 % Formaldehyd.
102	70 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Ammoniumoxalat.
103	80 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 20 ccm $^1/_1$ Jodkalium.
104	100 ccm 1 ‰ Tetrachlorfluoreszein + 2 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrosulfat.
105	Tetrachlorfluoreszein mit durchströmendem Sauerstoff.
106	Tetrachlorfluoreszein mit durchströmendem Wasserstoff.

Versuch	99	100	101	102	103	104	105	106
Figur	21a	21b	21c	21d	21e	22a	22b	33d
Elektrode	III	IB	VI	I	III	I	2	IIB
Lampenentfernung cm	34	38	36	37	38	32	36	38
Dunkelpotential MV.	147	144	85	163	93	283	342	−487
Belichtungsdauer Min.	21	17	32	29	20	30	24	14
Maxim. Lichtpot. MV.	179	186	108	132	158	320	323	−463

Versuche 107 bis 110 (ohne Figur).

Versuch 107.

80 ccm 1‰ Tetrachlorfluoreszein + 20 ccm $\frac{m}{1}$ Ferrisulfat.

Elektrode: IB.
Lampenentfernung: 42 cm.

Zeit 18./VI. 19.	Pot. IB MV.
7·56	515
8·00	belichtet
8·03	515
8·07	513
8·28	513
8·29	verdunkelt
8·31	513
9·00	514

Versuch 108.

50 ccm 1‰ Tetrachlorfluoreszein + 20 ccm Jodlösung.

Elektrode: IV.
Lampenentfernung: 36 cm.

Zeit 2./VII. 19.	Pot. IV MV.
9·23	461
9·24	belichtet
9·29	460
9·37	459
9·45	456
9·47	verdunkelt
9·57	456
10·10	456

Versuch 109.

80 ccm 1‰ Tetrachlorfluoreszein + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Sublimat.

Elektrode: III.
Lampenentfernung: 40 cm.

Zeit 5./VII. 19.	Pot. III MV.
2·24	407
2·25	belichtet
2·27	405
2·32	403
2·48	400
2·57	405
3·00	verdunkelt
3·15	403
3·38	405

Versuch 110.

60 ccm 1‰ Tetrachlorfluoreszein + 40 ccm $\frac{m}{5}$ Hydrochinon.

Elektrode: IIIB.
Lampenentfernung: 38 cm.

Zeit 4./VII. 19.	Pot. IIIB MV.
9·42	4
9·45	belichtet
9·48	3
10·02	2
10·09	2
10·10	verdunkelt
10·25	3
10·48	3

e) Phosphin.

Ähnlich wie das Rhodamin, sonst jedoch im Unterschied zu allen bis anhin in dieser Arbeit beschriebenen Farbstoffen, zeigt der Becquerel-Effekt in der reinen wässerigen Phosphinlösung anfangs der Belichtung oft eine kleine Positivierung, um erst daran anschliessend in eine Negativierung überzugehen (Fig. 23a). Würde nicht das Chinin widersprechen, so könnte man versucht sein hieraus eine Regel für Farbstoffkationen abzuleiten.

Ein Chlorkaliumzusatz (Fig. 23b), wie auch Salzsäure (Fig. 25a), die übrigens die Fluoreszenz hier verstärkt, rufen eine starke Positivierung im Licht hervor.

Alkohol (Fig. 24a), Acetaldehyd (Fig. 24b) und Formaldehyd (Fig. 24c) positivieren, unabhängig vom Grundpotential.

Interessant ist der Verlauf der Belichtungskurve von einer Phosphinlösung mit Chlorkalium- und Formaldehydzusatz (Fig. 24d) zugleich. Es zeigt sich dabei, dass Chlorion in charakteristischer Weise die Depolarisation der Formaldehydelektrode unterstützt.

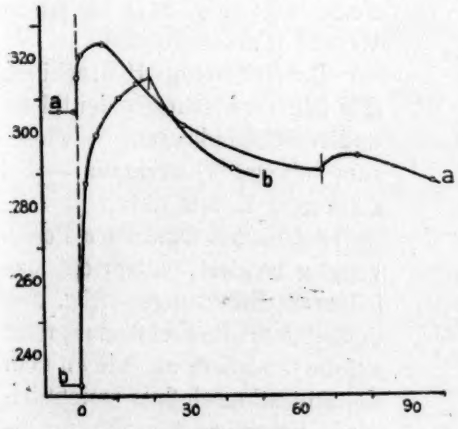


Fig. 23.

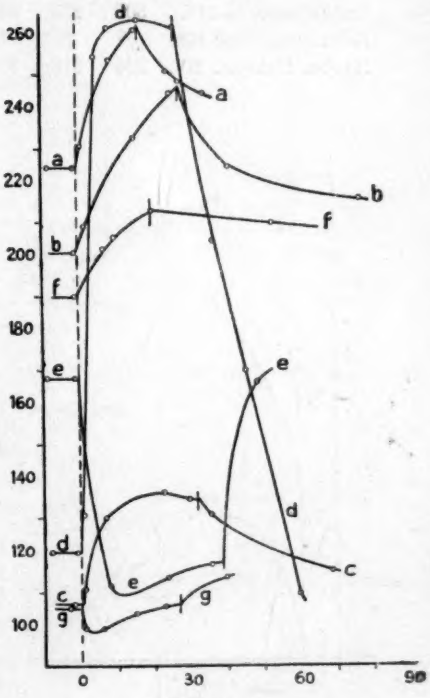


Fig. 24.

Tabelle 23 und 24.

Versuch	Lösungen.
111	0·5 ‰ Phosphin.
112	3·5 mol. *KCl* + Phosphin.
113	96 % Alkohol + Phosphin.
114	35 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 35 ccm 100 % Acetaldehyd.
115	40 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 25 ccm 40 % Formaldehyd.
116	70 ccm 3·5 mol. *KCl* + 20 ccm 40 % Formaldehyd + Phosphin.
117	50 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 50 ccm $\frac{m}{10}$ Ammoniumoxalat.
118	40 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 30 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrosulfat.
119	50 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Hydrochinon.

Versuch	111	112	113	114	115	116	117	118	119
Figur	23a	23b	24a	24b	24c	24d	24e	24f	24g
Elektrode	V	III	V	IB	IIB	I	VI	IIIB	IIB
Lampenentfernung cm	33	33	36	34	40	36	41	38	39
Dunkelpotential MV.	307	233	225	202	107	121	168	190	106
Belichtungsdauer Min.	67	20	17	28	32	27	39	20	27
Maxim. Lichtpot. MV.	325	316	263	247	137	265	109	213	99

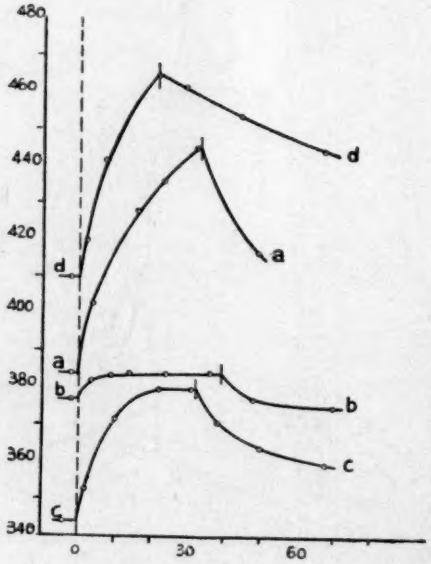


Fig. 25.

Wie sonst ergibt sich die Wirkung von oxalsaurem Ammonium (Fig. 24e) als negativierend (Urantypus), und diejenige von Ferrosulfat (Fig. 24f) als positivierend (Farbstofftypus).

Durch wenig Hydrochinon (Fig. 24g) verwischt sich der Effekt, und verschwindet ganz — wiederum mit der Fluoreszenz — bei stärkerem Zusatz davon.

Auch dass Oxalsäure Positivierung bewirkt, entspricht den früheren Erfahrungen (Fig. 25b und c); denn die Elektrode spricht auf die Oxalsäure an, wie an dem Konzentrationseinfluss ersichtlich wird. Salzsäure (Fig. 25a) positi-

viert ebenfalls, wie auch Vanadylsulfat (Fig. 25d) — vermutlich Urantypus.

Mit Ferrisulfat, das hier die Fluoreszenz bestehen lässt, beobachten wir den Negativeffekt (Farbstofftypus, Fig. 26a, b).

Die Wasserstoffelektrode zeigt monoton den gleichen Ausschlag wie bei den andern Farbstoffen (Fig. 33e, S. 585). Versuch 128 lässt die negativierende Tendenz an einer Sauerstoffelektrode erkennen.

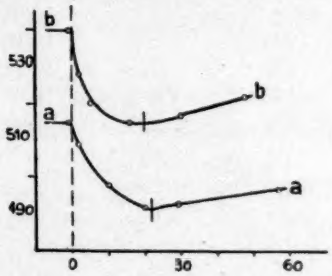


Fig. 26.

Tabelle 25 und 26.

Mit Versuch 126 (Fig. 33e).

Versuch	Lösungen.
120	1 mol. Salzsäure + Phosphin.
121	50 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 30 ccm $\frac{m}{5}$ Oxalsäure.
122	1 mol. Oxalsäure + Phosphin.
123	70 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 2 ccm ½ mol. V_2O_4 in 1 mol. Schwefelsäure.
124	90 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 6 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrisulfat.
125	80 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 20 ccm $\frac{m}{10}$ Ferrisulfat.
126	Phosphin mit durchströmendem Wasserstoff.

Versuch	120	121	122	123	124	125	126
Figur	25a	25b	25c	25d	26a	26b	33e
Elektrode	IB	IIB	IB	V	IIIB	IVB	IB
Lampenentfernung cm	35	38	42	40	36	36	36
Dunkelpotential MV.	384	377	344	410	515	540	— 447
Belichtungsdauer Min.	33	39	32	21	22	20	17
Maxim. Lichtpot. MV.	446	384	380	465	491	515	— 420

Versuch 127 und 128 (ohne Figur).

Versuch 127.

70 ccm 0·5 ‰ Phosphin + 30 ccm Jodlösung.
Elektrode: V.
Lampenentfernung: 40 cm.

Zeit 8./VII. 19.	Pot. V MV.
9·06	396
9·09	belichtet
9·11	396
9·36	391
9·38	verdunkelt
10·14	394

Versuch 128.

0·5 ‰ Phosphin mit durchströmendem Sauerstoff. Elektrode: 3.
Lampenentfernung: 38 cm.

Zeit 25./VII. 19.	Pot. 3 MV.
10·03	490
10·04	belichtet
10·06	489
10·16	486
10·19	verdunkelt
10·25	488
11·00	491

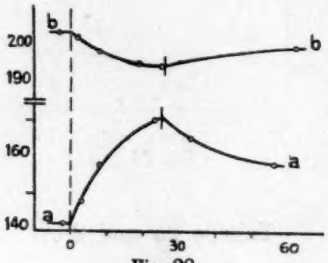


Fig. 28.

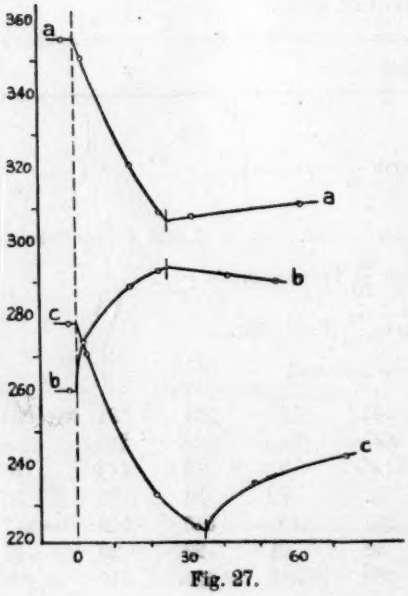


Fig. 27.

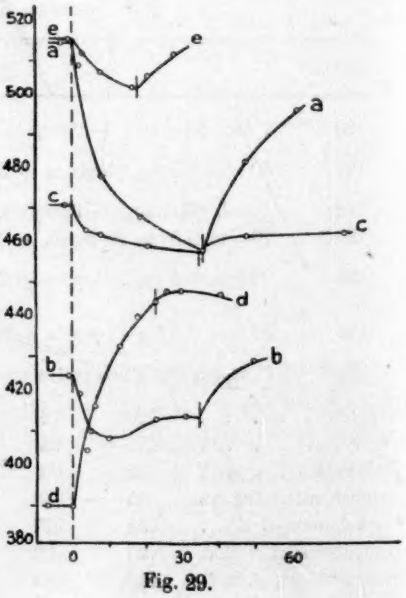


Fig. 29.

f) Amido-G.-Salz 2-6-8.

Sehr geeignet zur Untersuchung wegen ihrer starken Ausschläge erweisen sich die Salze der Naphtylamindisulfonsäuren.

Für sich allein negativierend (Fig. 27a), bringt Formaldehyd (Fig. 28a), Chlorion (Fig. 27b), Vanadylsalz (Fig. 29d), Positivierung und Ammonoxalat (Fig. 27c) Negativierung hervor, wie üblich; auch die Wasserstoff- (Fig. 33f, S. 585) und Sauerstoff- (Fig. 29e) Elektrode benehmen sich wie sonst.

Tabelle 27 und 28.

Versuch	Lösungen.
129	0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8.
130	30 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + 70 ccm 3·5 mol. Chlorkalium.
131	80 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + 80 ccm $\frac{m}{10}$ Ammoniumoxalat.
132	50 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + 30 ccm 40 % Formaldehyd.
133	20 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + 80 ccm 96 % Alkohol.

Versuch	129	130	131	132	133
Figur	27a	27b	27c	28a	28b
Elektrode	IIB	V	IVB	IB	IVB
Lampenentfernung cm	38	34	40	42	36
Dunkelpotential MV.	356	261	279	142	204
Belichtungsdauer Min.	25	25	35	25	26
Maxim. Lichtpot. MV.	307	294	223	171	195

Mit Alkohol konnte ich nur eine Abschwächung des negativen Effektes der Lösung erreichen, jedoch keine eigentliche Positivierung hervorrufen (Fig. 28b).

Pikrinsäure (Fig. 29a) ergibt die Wirkung des Farbstofftypus.

Mit Sublimat (Fig. 29b) verläuft die Kurve anfänglich negativierend, um nach kurzer Belichtung umzukehren und zu steigen bis zur Erreichung eines stationären Lichtpotentiales — ähnlich der Kurve von Eosin und Quecksilberchlorid.

Oxalsäure (Versuch 140) und Salzsäure (Fig. 29c) geben schwache Effekte, da die Fluoreszenz vermindert und schliesslich aufgehoben wird.

Tabelle 29.

Mit Versuch 139 (Fig. 35f).

Versuch	Lösungen.
134	50 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + 10 ccm Pikrinsäure.
135	50 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + 50 ccm $\frac{m}{10}$ Sublimat.
136	60 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + 20 ccm 1 mol. Salzsäure.
137	90 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 + ½ mol. V_2O_4 in 1 mol. H_2SO_4.
138	0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 mit durchströmendem Sauerstoff.
139	0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8 mit durchströmendem Wasserstoff.

Versuch	134	135	136	137	138	139
Figur	29a	29b	29c	29d	29e	33f
Elektrode	IV	V	IIB	IIIB	1	IB
Lampenentfernung cm	36	42	38	40	36	34
Dunkelpotential MV.	505	425	471	390	516	−447
Belichtungsdauer Min.	36	35	35	23	18	10
Maxim. Lichtpot. MV.	459	408	458	445	503	−385

Versuch 140 (ohne Figur).
20 ccm 0·5 ‰ Amido-G.-Salzlösung 2-6-8
+ 50 ccm 1 mol. Oxalsäure.
Elektrode: IIIB.
Lampenentfernung: 40 cm.

Zeit 8./IX. 19.	Pot. IIIB MV.
1·20	429
1·21	belichtet
1·22	426
1·27	425
1·45	422
1·44	verdunkelt
2·20	425

g. Amido-G-Salz 2-5-7.

Ich führe hier die Versuche 141 und 142 an einer blanken und einer platinierten Platinelektrode, beide in derselben Farbstofflösung an, um damit in Fig. 30a und 30b (blanke bzw. platinierte Elektrode) die geringere und gleichzeitig trägere Wirkung der platinierten Elektrode zu illustrieren.

Chlorkaliumzusatz positiviert (Versuch 146) den an Luftelektroden negativen Effekt. Alkohol (Versuch 148) hebt diesen negativen Effekt

auf, während ihn Pikrinsäure (Fig. 30c) negativ verstärkt (Farbstofftypus; vgl. Ferriionwirkung) und Vanadylsulfat (Fig. 30d) in einen positiven verwandelt.

Zur Wirkung der Wasserstoff- bzw. Sauerstoffelektrode vgl. Fig. 33g bzw. 30e.

Wir bemerken in allen diesen Fällen den gleichen Einfluss der Zusätze wie bei den früheren Versuchen.

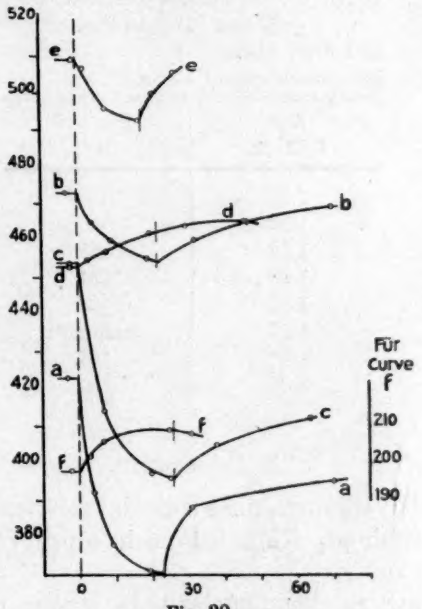


Fig. 30.

Tabelle 30.

Mit Versuch 147 (Fig. 33g).

Versuch	Lösungen
141	0·5 ‰ Amido-G-Salzlösung 2-5-7.
142	Platinierte Elektrode in Lösung von Versuch 141.
143	70 ccm 0·5 ‰ Amido-G-Salzlösung 2-5-7 + 20 ccm Pikrinsäure.
144	70 ccm 0·5 ‰ Amido-G-Salzlösung 2-5-7 + 5 ccm ½ mol. V_2O_4 in 1 mol. Schwefelsäure.
145	0·5 ‰ Amido-G-Salzlösung 2-5-7 mit durchströmendem Sauerstoff.
146	30 ccm 0·5 ‰ Amido-G-Salzlösung 2-5-7 + 70 ccm 3·5 mol. Chlorkalium.
147	0·5 ‰ Amido-G-Salzlösung 2-5-7 mit durchströmendem Wasserstoff.

Versuch	141	142	143	144	145	146	147
Figur	30a	30b	30c	30d	30e	30f	33g
Elektrode	IVB	2	IIB	III	1	V	IIB
Lampenentfernung cm	36	36	36	40	38	34	38
Dunkelpotential MV.	423	473	454	453	509	198	— 349
Belichtungsdauer Min.	22	22	26	22	18	26	15
Maxim. Lichtpot. MV.	370	454	396	462	493	209	— 300

Versuch 148 (ohne Figur).
20 ccm 0·5 ‰ Amido-G-Salzlösung 2-5-7
+ 80 ccm 91 % Alkohol.
Elektrode: IIIB.
Lampenentfernung: 37 cm.

Zeit 4./IX. 19.	Pot. IIIB MV.
1·20	169
1·20	belichtet
1·25	167
1·29	164
1·36	163
1·37	verdunkelt
1·56	164
2·08	166

h. Resorufin.

Um auch das Verhalten eines kolloidal gelösten lichtempfindlichen Farbstoffes zu erfahren, führe ich noch einige Versuche mit Resorufin an.

Bemerken wir an der Luftelektrode wieder eine Negativierung (Fig. 31a), so erkennen wir abermals den positivierenden Einfluss von Chlorkalium (Fig. 32a) und Formaldehyd (Fig. 32b), sowie den negativierenden von Ammoniumoxalat (Fig. 32c) und Pikrinsäure (Fig. 31b).

Wir finden somit das bisherige Verhalten bestätigt.

Tabelle 31 und 32.

Versuch	Lösungen
149	0·5 ‰ Resorufin.
150	90 ccm 0·5 ‰ Resorufin + 10 ccm Pikrinsäure.
151	3·5 mol. Chlorkalium + Resorufin.
152	100 ccm 0·5 ‰ Resorufin + 50 ccm 40 % Formaldehyd.
153	50 ccm 0·5 ‰ Resorufin + 50 ccm m/10 Ammoniumoxalat.

Versuch	149	150	151	152	153
Figur	31a	31b	32a	32b	32c
Elektrode.	IVB	I	IIIB	IVB	V
Lampenentfernung cm	32	42	35	40	38
Dunkelpotential MV. .	270	474	172	126	165
Belichtungsdauer Min.	39	19	28	32	39
Maxim. Lichtpot. MV.	243	414	201	146	134

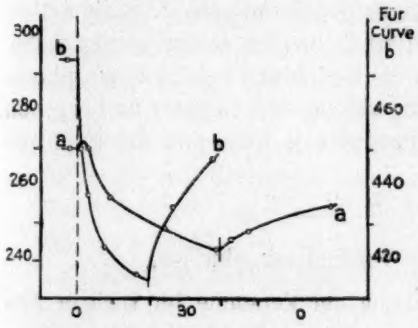


Fig. 31.

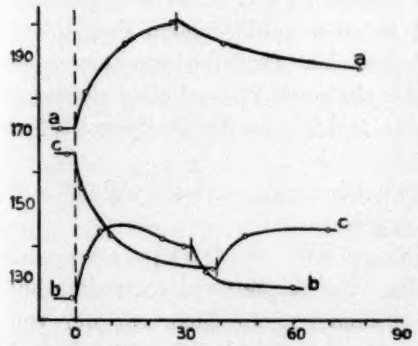


Fig. 32.

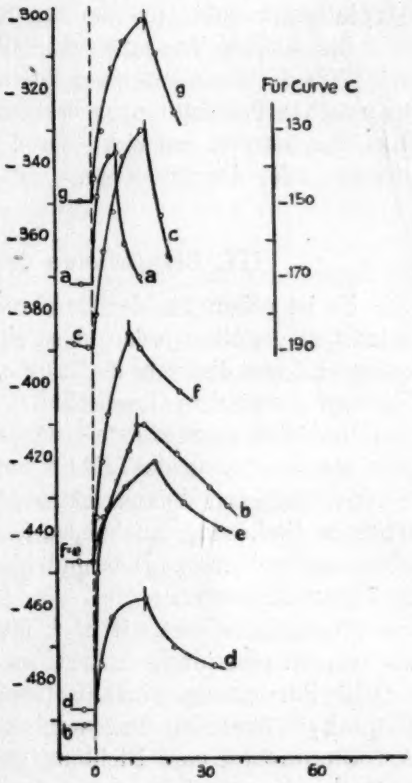


Fig. 33.

Überblicken wir zum Schluss nochmals kurz die verschiedenen Versuchsergebnisse, so dürfen wir die eingangs gestellten Fragen folgendermassen beantworten:

Die Doppelseitigkeit des Effektes bestätigt sich meistens schon an den Luftelektroden, und wir erkennen deutlich, dass das Zustandekommen eines Effektes überhaupt an die Gegenwart eines Depolari-

sators gebunden ist. Unter dem Einfluss der Depolarisatoren beobachten wir dann in vermehrtem Mass diese Doppelseitigkeit.

Mit Hilfe von Oxydations- und Reduktionsmitteln können wir bei jedem Farbstoff den positiven oder negativen Effekt hervorrufen. Als besonders vorteilhaft, um einen bestimmten Effekt erscheinen zu lassen, hat sich die Anwendung solcher Depolarisatoren erwiesen, welche, wie z. B. Alkohol und Aldehyd, die Eigenschaft besitzen, dass ihre nächsten Oxydationsprodukte im gleichen Sinne depolarisieren, wie sie selbst.

Die meisten Versuchsergebnisse sind, wie ich schon gezeigt habe, mit Hilfe der Annahme einer durch die Belichtung entstandenen photochemischen Polarisation zu erklären, welche sich in einer verborgenen Knallgasphotolyse auswirkt, deren Produkte je nach Fall die Elektrode beladen oder depolarisieren.

III. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Es ist schon bei der Beschreibung der Versuche im vorigen Abschnitt dargestellt worden, dass alle an Farbstoffen beobachteten Becquerel-Effekte die von E. Baur zuerst in einem Vortrage vor der Zürcher chemischen Gesellschaft[1]) ausgesprochene, und bald darauf in den Helvetica chimica acta[2]) näher entwickelte Vermutung bestätigen, dass die Einwirkung des Lichtes auf einen sensibilierenden Farbstoff in einer verborgenen Wasserelektrolyse bestehe. Dieselbe macht sich an einer in die Lösung tauchenden Elektrode bemerklich, indem sie deren Potential beeinflusst. Dies und nichts anderes ist der Becquerel-Effekt in Farbstofflösungen.

Nunmehr müssen wir noch die Beziehungen erörtern, welche sich zu neueren einschlägigen Arbeiten ergeben.

In Fortsetzung einer Untersuchung von A. Goldmann und Brodsky[3]) über den Becquerel-Effekt an Kupferoxydelektroden hat A. Samsonow[4]) eine Richtung eingeschlagen, die sich mit der von G. Trümpler beschrittenen und von mir fortgesetzten berührt, indem er durch das Mittel chemischer Beeinflussung in das Wesen der sich abspielenden Vorgänge einzudringen versucht. Kupferoxydelektroden erleiden im Licht eine Positivierung. Das erreichbare Maximalpotential wird erhöht, wenn Oxydationsmittel zugegen sind, es wird er-

[1]) Schweiz. Chemiker Zeitung **2**, 40 (1918).
[2]) Helvetica chimica acta **1**, 186 (1918).
[3]) Ann. d. Phys. **44**, 849 (1914).
[4]) Zeitschr. f. wiss. Phot. **18**, 141 (1918).

niedrigt, wenn Reduktionsmittel zugegen sind. Gleichfalls wird es erniedrigt, wenn die zu belichtende Elektrode zuvor negativierend polarisiert wird (reduzierende Behandlung). Dagegen wird durch positivierende Polarisierung der Elektrode (oxydierende Behandlung) der Ausschlag der durch Belichtung noch hinzukommenden Positivierung abgeschwächt und schliesslich zum Verschwinden gebracht, wenn die Polarisierung die maximale durch die Belichtung hervorzubringende Positivierung erreicht oder überschreitet. Die letztere Eigentümlichkeit bietet auch die Chlorsilberelektrode nach Luggin[1]), und wurde von diesem in naheliegender und einleuchtender Weise dadurch erklärt, dass er sagte, die maximale Positivierung der Elektrode ist ein Mass für den Chlordissoziationsdruck des belichteten Chlorsilbers. Positiver kann die Elektrode durch Lichtwirkung nicht werden. Macht man sie durch Anlegen einer äusseren Spannung schon so positiv, so ist sie eben nicht mehr imstande, von der Photolyse Kunde zu geben.

Es kann wohl als sicher gelten, dass auch das Kupferoxyd im Lichte eine Zersetzung erleidet, die ihren Sauerstoffdissoziationsdruck erhöht, wovon wir eben elektrometrisch unmittelbar und quantitativ unterrichtet werden. Die Erhöhung der Zersetzungsspannung des Kupferoxyds im Licht wird nun — ebenso wie beim Chlorsilber — begrenzt durch den Rückbildungsprozess. Wirken wir auf diesen ein, so wird der stationäre Lichtzustand sich mit ändern. Reduktionsmittel, die den abgespaltenen Sauerstoff verzehren, werden das maximale Lichtpotential herabsetzen, Oxydationsmittel, die den nach Abspaltung des Sauerstoffs verbliebenen Rest abfangen, werden eine weitere Sauerstoffanhäufung gestatten und damit ein weiteres Steigen des Lichtpotentials. Eine negativierende Depolarisation der Elektrode wird wie ein fertig zugesetztes Reduktionsmittel wirken.

Alles dies zeigen die Versuche Samsonows. Die Ergebnisse fügen sich dem in vorliegender Arbeit umrissenen Rahmen vollständig ein, indem das Hinaufgehen des Positiveffektes (die Lage der stationären Einstellung kommt in Betracht) durch Oxydationsmittel und sein Herabgedrücktwerden durch Reduktionsmittel (auch durch negativierende Polarisation) demjenigen Verhalten entspricht, das wir als „Urantypus“ bezeichnet haben.

Die Auffassung, die A. Samsonow selbst vom Becquerel-Effekt vorträgt, nähert sich der im Zürcher elektro-chemischen Institut inzwischen entwickelten so stark, dass zu einer Polemik gegen die ein-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 517 (1897).

schlägigen Leipziger Arbeiten kein Grund mehr vorzuliegen scheint. Wenn Samsonow zugibt, dass „es sich als notwendig herausgestellt hat, Betrachtungen hinzuzuziehen über chemische Umwandlungen an der Elektrode“ (S. 164), dass er „ungeladene elektromotorisch wirksame Reduktionsstoffe, welche zur Elektrode diffundieren“ (S. 166) annimmt, „dass wir gezwungen sind, eine verhältnismässig dauerhafte Positivierung der Elektrode durch elektromotorisch wirksame Oxydationsstoffe anzunehmen“ (S. 167) usw., so kann das nur heissen: der Becquerel-Effekt ist eine vermittelte Erscheinung. Sie zeigt uns vorausgegangene Photolysen an, und zwar vermöge der besonderen Beschaffenheit der elektrometrischen Methode gerade solche, die den analytisch-chemischen Methoden wegen der Kleinheit des Umsatzes gewöhnlich entgehen müssen. Was den im lichtempfindlichen Molekül sich primär abspielenden elektronischen Vorgang anlangt, ist er von E. Baur nie bezweifelt, wohl aber neuerdings auf eine ganz bestimmte Formel gebracht worden, die den Vorzug besitzt, dass sie nicht allein dem Becquerel-Effekt Rechnung tragen, sondern der ganzen Photochemie zugrunde liegen will.

Etwas undurchsichtig vom Standpunkte der Theorie der photochemischen Polarisation ist der Fall des Chlorsilbers, oder genauer des Photochlorids, das von K. Sichling[1]) ausführlich untersucht wurde. Die anatagonistische Wirkung des roten Lichtes, die Überschreitung des Nullpunktes beim Abklingen usw., damals durch Lichtsaugung zweier verschiedener Stoffe erklärt, bereiten der Deutung vom Standpunkte der molekularen Elektrolyse Schwierigkeiten, die wir heute nicht auflösen können, da das Verhalten des Silberphotochlorids ein zu verwickeltes zu sein scheint.

Von grosser Klarheit ist eine Abhandlung von Torsten Swensson[2]), der eine grosse Zahl von wässerigen Salzen der Leicht- und Schwermetalle auf ihren Becquerel-Effekt im Quarzultraviolett untersucht hat. Seine Arbeit zeigt die weite, ja man könnte sagen allgemeine Verbreitung des Effektes. Nicht nur Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Mangan-, Chrom-, Zink-, Magnesiumionen, sondern auch Sulfat- und Chlorionen geben den Effekt im weiteren Ultraviolett. Es ist natürlich, dass die Zahl der lichtempfindlichen Stoffe mit der Schwingungszahl zunimmt, da die Grösse der Lichtquanten ihr proportional ist,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 1 und E. Baur, ebenda **72**, 58 (1911).

[2]) Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen, Inaug.-Diss., Stockholm-Uppsala 1919. On changes of potential in an oxidizing agent by ultra-violet light, Arkiv för kemi, mineralogie och geologi (1917).

und damit, nach der grundlegenden Annahme Baurs, die am Molekül hervorgebrachte Voltasche Spannung. Je grösser diese ist, desto eher werden molekulare Elektrolysen, insbesondere die Wasserphotolyse in Erscheinung treten. Swensson bestätigt, wie auch J. Vranek[1]) am Kobaltioxalat, dass, worauf zuerst G. Trümpler aufmerksam gemacht, der Becquerel-Effekt unabhängig von der Belichtung der Elektrode ist. Hieraus wird gefolgert, dass der fragliche Effekt als ein Merkmal für eine chemische Änderung in der belichteten Lösung zu gelten hat. In Anlehnung an Baurs frühere Meinung wird diese in einer reversiblen Modifikationsänderung des belichteten Stoffes erblickt. Indem Swensson Entstehung und Rückbildung jener Änderung dem Massenwirkungsgesetz unterwirft, gelangt er zu Formeln für den zeitlichen Verlauf der An- und Abklingung. Interessant ist nun, dass diese Formeln den beobachteten Verlauf in mehreren Fällen (HCl, H_2SO_4, $NiSO_4$, $CoSO_4$) vortrefflich darstellen, aber nur unter der Annahme, dass es zwei Stoffe in der Lösung gibt, deren einer den positiven, und deren anderer den negativen Effekt hervorbringt. Die gemessenen Kurven zeigen nämlich meist Maxima oder Minima, so dass sie aus der Überlagerung zweier antagonistischer Prozesse abgeleitet werden müssen. Es ist klar, dass ein derartiger Kurvenverlauf gerade auch dann herauskommen könnte, wenn von den beiden hypothetischen Lichtprodukten das eine Wasserstoff und das andere Sauerstoff wäre. Swensson[2]) streift auch diese Möglichkeit, weist sie aber zurück mit der Begründung: „Das allen Lösungen Gemeinsame ist ja das Wasser. Wollte man aber eine chemische Veränderung oder Zersetzung desselben durch Vermittlung der belichteten Salzmoleküle annehmen, welche Annahme solchenfalls notwendig wäre, da die Wirkung so verschieden für verschiedene Salze ist, so müsste wenigstens bei den denkbaren Fällen, Zersetzung in Wasserstoff und Sauerstoff oder Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, die Abnahme der E. K. im Dunkeln nicht so rasch vor sich gehen, wie es in der Tat der Fall ist. Experimentell ist aber oben nachgewiesen worden, dass weder H_2O_2 noch O_3 den Effekt verursachen kann."

Dieses Argument scheint mir vorläufig nicht durchschlagend, da der zeitliche Verlauf der Depolarisation von Platinelektroden durch Spuren von Knallgas unter wechselnden Versuchsumständen doch kaum abzuschätzen ist. Zudem handelt es sich bei Potentialände-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 336 (1917).

[2]) Lichtelektrische Untersuchungen an Salzlösungen, S. 114—115.

rungen von wenigen Zehntel Volt im allgemeinen um Mengen, die analytisch noch nicht fassbar sind, wie denn überhaupt die Erzielung fortschreitender Knallgasphotolyse mit Gewinnung wenigstens von einem der beiden Gase auf dem Wege der photochemischen Sensibilierung des Wassers durch solche Stoffe, die den Becquerel-Effekt geben, zurzeit noch ein Problem ist, das durch die Baursche Theorie erst gestellt ist. Es finden sich aber in Swenssons Abhandlung mehrere Einzelbeobachtungen, die doch sehr für die verborgene Knallgasphotolyse sprechen, auf die ich aber, weil zu weitläufig, nicht weiter eingehen will.

Dass die ursprüngliche Einwirkung des Lichtes immerhin in einer Modifikationsänderung des lichtempfindlichen Stoffes bestehe, bleibt natürlich bestehen. Nur können wir jetzt die Natur der Änderung genauer bezeichnen. Sie besteht in einer Spreizung eines Valenzelektrons (oder allenfalls mehrerer), entsprechend der Aufnahme eines Energiequantums. Hieraus ergibt sich die Folgerung, dass das Molekül in seinem Lichtzustand ein vergrössertes Volumen einnehmen sollte. Es trifft sich günstig, dass gerade von zwei anderen Seiten, ausgehend von anderen Erscheinungen, derselbe Schluss gezogen worden ist. Bei einer Untersuchung über die Ursache der sogenannten „Phototropie" in Kristallen, gelangte F. Weigert[1]) zu der Anschauung, dass diese Erscheinung durch eine Vergrösserung des lichtsaugenden Moleküls hervorgerufen werden müsse. Weigert sagt: „Bei der Erregung findet die Absorption im eigentlichen Molekül statt; dieses vergrössert sich und bewirkt eine Annäherung äusserer Atomgruppen an eng benachbarte Kristallmoleküle".

Die andere Untersuchung, die ebenfalls zur Annahme einer Spreizung des lichtsaugenden Moleküls führte, betrifft die Frage nach der Abklingungszeit der Fluoreszenz. Aus dem Umstand, dass diese Zeitdauer ($\tau = 1 \cdot 10^{-8}$ Sek. für Joddampf) zu gross herauskommt, wenn man bei ihrer Berechnung den gewöhnlichen Molekularradius des Jods zugrunde legt, folgern O. Stern und M. Volmer[2]), dass das fluoreszierende Jodmolekül einen grösseren Durchmesser haben müsse. Die Autoren sagen: „Dass die optische Stosszahl grösser ist als die gastheoretische, erklärt sich nach der Quantentheorie zwanglos dadurch, dass das Elektron im fluoreszenzfähigen Molekül eine Bahn mit grösserem Radius, als im gewöhnlichen Molekül beschreibt." Stern und

[1]) Über Lichtwirkungen in Kristallen, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 222 (1918).
[2]) Phys. Zeitschr. **20**, 183 (1919).

Volmer berühren bei dieser Gelegenheit auch die Frage der Photochemie, und sprechen sich darüber ganz übereinstimmend mit der von E. Baur geäusserten Ansicht dahin aus, „dass bei jeder Lichtabsorption der Übergang der absorbierenden Moleküle in diesem Zustand“ — nämlich den Zustand der „photochemischen Polarisation“ nach Baurs Bezeichnung — „der primäre Vorgang ist, für den das Einsteinsche Äquivalenzgesetz exakt gelten wird. Die Umwandlung dieser Moleküle *b*“ — die „Lichtmodifikation“ Swenssons und anderer — „ihre Dissoziation oder Reaktion mit anderen Molekülen ergeben die beobachteten sogenannten photochemischen Reaktionen. Für diese wird also das Einsteinsche Gesetz nur dann zutreffen können, wenn die Moleküle *b* quantitativ in dem einen verfolgten Sinne reagieren“ usw.

Wir können also mit Befriedigung feststellen, dass die Ideen, die in dieser Arbeit zur Deutung der Erscheinungen des Becquerel-Effektes benutzt worden sind, sich auch von Aussen aufdrängen.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Becquerel-Effekt an Lösungen fluoreszierender Farbstoffe, nämlich von Rhodamin, Eosin, Chinin, Tetrachlorfluoreszein, Phosphin, Amido-G-Salz 2-6-8, Amido-G-Salz 2-5-7, Resorufin, für sich, und bei Gegenwart zahlreicher Oxydations- und Reduktionsmittel gemessen.

2. Es wird festgestellt, dass der Effekt ein doppelseitiger ist, und in seiner Grösse und Richtung von mitanwesenden Reduktions- oder Oxydationsmitteln abhängig ist.

3. Es wird gezeigt, dass sich das gesamte Verhalten der untersuchten Farbstoffe durch die Annahme einer verborgenen Knallgasphotolyse erklären lässt.

4. Das Verhältnis neuerer einschlägiger Arbeiten zu dem gewonnenen Resultate wird erörtert.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich ausgeführt auf Anregung von Prof. Dr. E. Baur, welchem ich für sein stetes Interesse sowie seine vielfache Unterstützung an dieser Stelle noch meinen besten Dank aussprechen möchte.

Zürich, den 1. Oktober 1919.

Thermodynamik der Mischungen.

Erster Teil.

Von

Mario Basto Wagner.

(Eingegangen am 15. 11. 19.)

Ausser der Arbeit von Planck[1]) ist mir bisher keine Untersuchung bekannt geworden, die ein äusserst wichtiges Ergebnis seiner Erweiterung des Nernstschen Wärmetheorems, nämlich den Ausdruck für den absoluten Entropiewert einer homogenen Lösung, zur Aufstellung einer thermodynamischen Theorie der Mischungen benutzt hätte. Dies ist um so auffallender, als die Verwertung jenes Ausdrucks zu diesem Zwecke mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft ist, und zahlreiche mehr oder weniger empirische Formeln, infolge ihres vorzüglichen Anschlusses an die Erfahrung, direkt zur Forschung in dieser Richtung hätten herausfordern müssen.

In der vorliegenden Arbeit suchen wir diese Lücke auszufüllen und die Thermodynamik der homogenen und heterogenen Mischungen in ihren Hauptzügen zu entwickeln. Mehr ins Einzelne gehende Untersuchungen werden wir uns für spätere, bald folgende Veröffentlichungen aufheben.

Zum besseren Verständnis unserer Rechnungen erscheint es aber angezeigt, vor dem Eintritt in die eigentliche Theorie einige Bemerkungen zum Wesen und zur zweckmässigsten Einteilung der Mischungen vorauszuschicken. Wir werden nämlich sehen, dass die thermodynamische Behandlungsweise der Mischungen in hohem Grade von ihrer physikalisch-chemischen Beschaffenheit abhängt.

---

[1]) Max Planck, Thermodynamik, Vierter Abschnitt.

Klassifikation der Mischungen.

Wir verstehen unter normalen reinen Stoffen, seien sie fest, flüssig oder gasförmig, Stoffe, die unter den gegebenen Bedingungen des Drucks und der Temperatur aus einer einzigen Molekülgattung bestehen. Stoffe, die sich unter gewissen Bedingungen normal verhalten, brauchen es unter anderen nicht zu tun. Es ist daher notwendig, stets anzugeben, innerhalb welcher Grenzen Normalität herrscht oder angenommen wird.

Vermischen wir nun zwei normale Stoffe, so kann der Mischungsvorgang entweder ein rein physikalischer sein, oder aber es finden bei der Vermischung auch noch chemische Vorgänge statt.

Wir nennen eine Mischung eine rein physikalische oder kurzweg eine physikalische, wenn die Molekülanzahlen der normalen Komponenten vor der Vermischung, also in getrenntem Zustande, gleich den Molekülanzahlen der Komponenten in der Mischung sind. Da sich bei einem derartigen Mischungsvorgang die Molekülanzahlen nicht ändern, so können bei der Vermischung auch keine chemischen Reaktionen stattfinden. Eben aus diesem Grunde nennen wir die Mischung eine rein physikalische. Der Aggregatszustand der Komponenten ist übrigens gleichgültig. Ob wir die Vermischung normaler Flüssigkeiten oder normaler Flüssigkeiten und normaler fester Stoffe oder, im allgemeinsten Falle, normaler Flüssigkeiten, normaler fester Stoffe und normaler Gase vornehmen, stets heisst die entstandene Mischung eine rein physikalische, wenn zwischen den Komponenten keine chemischen Reaktionen stattfinden.

Die bei einer rein physikalischen Vermischung (alle Komponenten und die resultierende Mischung unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur vorausgesetzt) stattfindende Wärmetönung wollen wir die physikalische Mischungswärme nennen. Wir bezeichnen sie mit Q_p.

Die physikalische Mischungswärme kann:

1. Den Wert Null annehmen

$$Q_p = 0. \tag{1}$$

Ein derartiger Fall liegt beispielsweise bei der Vermischung von Propylenbromid mit Äthylenchlorid vor. Noch manche andere Flüssigkeitspaare zeigen ein solches Verhalten. Auch alle Gasmischungen, die den Gasgesetzen folgen, gehören hierher.

2. Einen Wert annehmen, der sich durch eine lineare homogene Funktion der Molzahlen darstellen lässt:

$$Q_p = n_1 w_1 + \cdots + n_\alpha w_\alpha, \qquad (2)$$

worin $n_1, \ldots, n_\alpha$ die Molzahlen einiger oder sämtlicher Komponenten der Mischung und $w_1, \ldots, w_\alpha$ Grössen bedeuten, die nur von der Temperatur und dem Drucke der Mischung abhängen.

Zur Erläuterung ziehen wir ein Beispiel heran. n_1 Mole eines festen und n_2 Mole eines flüssigen Stoffes — um Weitschweifigkeiten zu vermeiden, verstehen wir im folgenden unter Stoff schlechtweg, solange nichts anderes ausdrücklich bemerkt wird, einen normalen Stoff — mögen gemischt werden. Die resultierende Mischung gehöre dem flüssigen Aggregatszustand an.

Wir führen nun die Vermischung folgendermassen aus. Die n_1 Mole des festen Stoffes werden in einer so grossen Menge des flüssigen gelöst, dass eine ideal verdünnte Lösung entsteht. Die hierbei stattfindende Wärmetönung ist proportional der Menge des festen Stoffes. Nun bringen wir mittels einer semipermeablen Wand auf reversible Weise die Konzentration der ursprünglich festen Komponenten auf die Konzentration, die sie in der endgültigen Mischung haben muss. Beobachten wir hierbei keine Wärmetönung, d. h. ist die vom Kolben geleistete Arbeit gleich der abgegebenen Wärmemenge, so wird die Mischungswärme der Lösung

$$Q_p = n_1 w_1,$$

worin w_1, in diesem Falle die sogenannte Lösungswärme, lediglich Funktion des Druckes und der Temperatur ist. Unsere Mischung gehört also der Gruppe von Mischungen an, deren Mischungswärmen durch die Formel (2) charakterisiert sind.

Naphtalin oder Diphenyl in Benzol als Lösungsmittel zeigen ein derartiges Verhalten[1]).

3. Einen Wert annehmen, der eine nicht-lineare homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen der Komponenten ist

$$Q_p = f_n(n_1, \ldots, n_\alpha).$$

Dieser Gruppe dürfte wohl die Mehrzahl der physikalischen Mischungen angehören.

Unter einer idealen physikalischen Mischung oder Lösung verstehen wir eine rein physikalische Mischung, deren Mischungswärme

[1]) Washburn und Read, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 729 (1919).

$Q = Q_p$ durch eine lineare homogene Funktion der Molzahlen der Komponenten:

$$Q_p = n_1 w_1 + \cdots + n_a w_a$$

dargestellt werden kann, worin die n die Molekülzahlen der Komponenten der Mischung und die w Funktionen bedeuten, die ausschliesslich von der Temperatur und dem Druck der Mischung abhängen. Einzelne dieser Funktionen, unter Umständen sogar alle, können den Wert Null annehmen.

Unter einer nichtidealen physikalischen Mischung oder Lösung verstehen wir dagegen eine rein physikalische Mischung, deren Mischungswärme $Q = Q_p$ eine nicht-lineare homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen der Komponenten ist:

$$Q_p = n_1 \frac{\partial Q_p}{\partial n_1} + \cdots + n_a \frac{\partial Q_p}{\partial n_a}. \tag{3}$$

Betrachten wir jetzt Mischungen, bei denen chemische Reaktionen zwischen den Komponenten stattfinden. Ziehen wir wieder ein Beispiel heran.

N_1 Mole eines normalen Stoffes A_1 mögen mit N_2 Molen eines zweiten normalen Stoffes A_2 vermischt werden. Das Gemisch bestehe nach Herstellung des Gleichgewichtszustandes aus n_1 Molen A_1, n_2 Molen A_2 und n_{12} Molen A_{12}, einem Reaktionsprodukt von A_1 und A_2. Statt die Vermischung auf die übliche Art, d. h. durch direktes Zusammenfügen der Flüssigkeiten, erfolgen zu lassen, führen wir sie auf folgende ideale Weise aus. Wir trennen von den N_1 Molen des Stoffes A_1 und den N_2 Molen des Stoffes A_2 n_1 bzw. n_2 Mole ab und lassen hierauf die übrigbleibenden $N_1 - n_1$ Mole A_1 sich mit den übrigbleibenden $N_2 - n_2$ Molen A_2 unter Bildung der n_{12} Mole A_{12} chemisch verbinden. Die hierbei stattfindende Wärmetönung nennen wir den chemischen Mischungswärmeanteil unseres Mischungsvorganges und bezeichnen sie mit Q_c. Diese Grösse ist eine mehr oder minder komplizierte Funktion des Druckes und der Temperatur, sowie der ursprünglichen Molekülanzahlen N_1 und N_2. Schliesslich bringen wir die n_1 Mole A_1, die n_2 Mole A_2 und die n_{12} Mole A_{12} zusammen und vermischen sie auf rein physikalische Weise. Die hierbei stattfindende Wärmetönung ist nunmehr ebenfalls rein physikalischer Natur.

Bezeichnen wir also mit Q die totale Wärmetönung des Mischungsvorganges, so können wir Q stets als Summe zweier Grössen auffassen, eines chemischen und eines physikalischen Mischungswärmeanteils:

$$Q = Q_p + Q_c.$$

Q_c ist eine homogene Funktion ersten Grades der Molekülzahlen N_1 und N_2.

Mischungen, bei deren Bildung aus den Komponenten chemische Reaktionen statthaben, nennen wir physikalisch-chemisch. Ist dabei der physikalische Mischungswärmeanteil Null oder durch eine lineare homogene Funktion der Molzahlen darstellbar, so heisst die Mischung eine ideale physikalisch-chemische Mischung, im entgegengesetzten Fall nennen wir sie eine nichtideale physikalisch-chemische Mischung.

Noch ein Wort betreffs nicht-normaler Komponenten. Mischungen, deren Komponenten zum Teil oder insgesamt anomal sind, gehören, selbst wenn die Komponenten nicht aufeinander reagieren, stets zu der Gruppe der physikalisch-chemischen Mischungen. Denn bei der Vermischung werden die in den betreffenden anomalen Komponenten herrschenden Gleichgewichte infolge der Konzentrationsänderungen gestört und erleiden eine Verschiebung, welche eine Änderung gewisser Molekülzahlen bewirkt.

Zum Schluss dieses Abschnitts stellen wir noch der Übersicht halber die verschiedenen Klassen von Mischungen nebst den ihnen zukommenden Mischungswärmen zusammen.

Einteilung der Mischungen.

Bezeichnung	Physikalischer Mischungswärmeanteil	Chemischer Mischungswärmeanteil	Totale Mischungswärme
Ideale physikal. Mischungen .	$Q_p = n_1 w_1 + \cdots + n_\alpha w_\alpha$	$Q_c = 0$	$Q = n_1 w_1 + \cdots + n_\alpha w_\alpha$
Nichtideale phys. Mischungen .	$Q_p = f_n(n_1, \ldots, n_\alpha)$	$Q_c = 0$	$Q = f_n(n_1, \ldots, n_\alpha)$
Ideale physikal.-chemische Mischungen . .	$Q_p = n_1 w_1 + \cdots + n_\alpha w_\alpha$	$Q_c \gtreqless 0$	$Q = Q_c + n_1 w_1 + \cdots + n_\alpha w_\alpha$
Nichtideale physikal. - chem. Mischungen .	$Q_p = f_n(n_1, \ldots, n_\alpha)$	$Q_c \gtreqless 0$	$Q = Q_c + f_n(n_1, \ldots, n_\alpha)$

Symbolische Darstellung der homogenen und heterogenen Mischungen.

Um lange Beschreibungen und zahlreiche Wiederholungen zu vermeiden, und auch um alle wesentlichen Merkmale einer homogenen oder heterogenen Mischung klar hervortreten zu lassen, wollen wir

uns im Nachstehenden der folgenden symbolischen Darstellungsweise bedienen.

Es bestehe ein System etwa aus β Phasen und α Komponenten. Wir unterscheiden dann die Molzahlen n der einzelnen Molekülgattungen innerhalb einer Phase durch Zahlenindizes, die verschiedenen Phasen aber durch beigesetzte Striche. Es bedeutet also n_2''' die Molzahl der zweiten Komponenten in der dritten Phase. Endlich sollen die einzelnen Phasen durch vertikale Striche getrennt werden. Obiges System erhält demnach das Symbol:

$$| \; n_1', n_2', \ldots, n_\alpha' \; | \; n_1'', n_2'', \ldots, n_\alpha'' \; | \; \ldots\ldots\ldots \; | \; n_1^\beta, n_2^\beta, \ldots, n_\alpha^\beta \; |$$

Diese meines Wissens von Planck eingeführte Darstellungsweise genügt aber noch nicht unserer Forderung, alle wesentlichen Eigenschaften eines Systems klar zum Ausdruck zu bringen. Wie wir sehen werden, ist es für die thermodynamische Behandlung irgend eines Systems von grundlegender Bedeutung zu wissen, ob die Phasen, aus denen sich das System aufbaut, rein physikalische oder physikalisch-chemische Mischungen sind. Wir werden darum bei jeder Phase angeben, welcher der vier oben gegebenen Gruppen die Mischung angehört. Ferner wird die Angabe des Aggregatszustandes der Phasen die Übersicht wesentlich erleichtern. So besagt das Symbol

n_1', n_2'	n_1'', n_2''
Ideale, physikalische Mischung flüssig	Ideale, physikalische Mischung gasförmig

dass das betreffende System aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase besteht, von denen jede zwei Komponenten enthält. Weiterhin aber lehrt es uns, dass bei der Vermischung von n_1' Molen der ersten reinen Komponenten mit n_2' Molen der zweiten reinen Komponenten — beide in dem physikalisch stabilen Gleichgewichtszustand, der dem Drucke p und der Temperatur T des Systems entspricht — zu der die Phase bildenden Lösung eine Wärmemenge Q_p aufgenommen oder abgegeben wurde, die in der Form einer homogenen linearen Funktion der Molzahlen n_1' und n_2':

$$Q_p = n_1' w_1 + n_2' w_2$$

dargestellt werden kann. Das gleiche gilt bezüglich der gasförmigen Phase.

Es wird schliesslich zweckmässig sein, bei gasförmigen Phasen anzugeben, ob sie den Gasgesetzen gehorchen oder nicht.

Die Gleichgewichts- und die Reversibilitätsbedingungen.

Bezeichnet man mit Φ das thermodynamische Potential eines aus mehreren Phasen und mehreren Komponenten bestehenden Systems, so befindet sich dasselbe in Gleichgewicht, wenn die Bedingung:

$$(\delta\Phi)_{p,T} = 0 \tag{4}$$

erfüllt ist.

Eine Verschiebung des Gleichgewichts muss hingegen der Bedingungsgleichung

$$(\delta d\Phi)_{p,T} = 0 \tag{5}$$

gehorchen. Wir werden letztere der Kürze halber Reversibilitätsbedingung nennen.

Nach der Definition des thermodynamischen Potentials ist nun

$$\Phi = U - TS + pV, \tag{6}$$

worin U, S und V innere Energie, Entropie und Volumen des Systems bedeuten.

Das Potential eines aus β Phasen bestehenden Systems ist bekanntlich gleich der Summe der Potentiale der einzelnen Phasen. Bezeichnen wir letztere mit Φ', Φ'', ..., Φ^β, so ist

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' + \cdots + \Phi^\beta.$$

Wir bestimmen zunächst das Potential einer einzelnen Phase, etwa der ersten, und beginnen mit der Ermittlung ihrer sogenannten totalen Energie $U' + pV'$.

Die Summe der inneren Energien der Mengen der α Komponenten in reinem Zustande, welche die Phase zusammensetzen, ist gleich der inneren Energie U' der Phase vermehrt um eine bestimmte Energiemenge $\Delta U'$, deren Vorzeichen davon abhängt, ob dieselbe beim Mischungsvorgang aufgenommen oder abgegeben wird. Im ersten Falle ist es negativ, im zweiten positiv. Bezeichnen wir also mit u_1, u_2, ..., u_α die molekularen inneren Energien der Komponenten in reinem und physikalisch stabilem Zustande und unter dem Drucke p und bei der Temperatur T des Systems und mit n'_1, n'_2, ..., n'_α deren Molzahlen in der Phase, so ist die innere Energie der letzteren

$$U' = n'_1 u_1 + n'_2 u_2 + \cdots + n'_\alpha u_\alpha - \Delta U'. \tag{7}$$

Auf ähnliche Weise finden wir

$$V' = n'_1 v_1 + n'_2 v_2 + \cdots + n'_\alpha v_\alpha - \Delta V', \tag{8}$$

worin v_1, v_2, ..., v_α die molekularen Volumina der Komponenten in

reinem und stabilem Zustande und ebenfalls unter dem Druck p und bei der Temperatur T des Systems bedeuten und $\Delta V'$ die Volumänderung bezeichnet, die bei der Vermischung stattfindet. $\Delta V'$ ist mit einem negativen Vorzeichen zu versehen, wenn der Mischungsvorgang eine Volumvergrösserung, dagegen mit einem positiven, wenn derselbe eine Volumverminderung herbeiführt.

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist nun die Mischungswärme der Phase

$$Q'_p = \Delta U' + p\Delta V'. \tag{9}$$

Es wird somit die totale Energie der Phase

$$U' + pV' = n'_1(u_1 + pv_1) + \cdots + n'_\alpha(u_\alpha + pv_\alpha) - Q'_p. \tag{10}$$

Bestimmen wir jetzt die Entropie S' der Phase. Nach Planck ist:

$$S' = \int_0^T \frac{1}{T} C'_p dT - R(n'_1 ln c'_1 + \cdots + n'_\alpha ln c'_\alpha), \tag{11}$$

worin C'_p die thermische Kapazität der Phase, R die allgemeine Gaskonstante und die c' die molekularen Konzentrationen der Komponenten in der Phase bedeuten:

$$c'_1 = \frac{n'_1}{n'_1 + \cdots + n'_\alpha}, \quad \cdots\cdots, \quad c'_\alpha = \frac{n'_\alpha}{n'_1 + \cdots + n'_\alpha}.$$

Nun ist

$$C'_p = \left(\frac{\partial (U' + pV')}{\partial T}\right)_{p, n'_1, \ldots, n'_\alpha}. \tag{12}$$

Führen wir diesen Ausdruck und den oben gegebenen Wert für $(U' + pV')$ in die Plancksche Formel ein, so bekommen wir

$$\left.\begin{aligned} S' = {} & n'_1 \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T}(u_1 + pv_1)\, dT + \cdots + n'_\alpha \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T}(u_\alpha + pv_\alpha) dT \\ & - \int_0^T \frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q'_p}{\partial T}\right)_{p, n'_1, \ldots, n'_\alpha} dT - R(n'_1 ln c'_1 + \cdots + n'_\alpha ln c'_\alpha). \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Bezeichnen wir endlich die molekularen thermodynamischen Potentiale der Komponenten in reinem stabilem Zustande (p, T) mit φ, so wird das thermodynamische Potential der Phase

$$\left.\begin{aligned} \Phi' = {} & n'_1 \varphi_1 + \cdots + n'_\alpha \varphi_\alpha - \left[Q'_p - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q'_p}{\partial T} dT\right] \\ & + RT(n'_1 ln c'_1 + \cdots + n'_\alpha ln c'_\alpha). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Um die folgenden Rechnungen übersichtlicher zu gestalten, wollen wir noch folgende Abkürzung einführen:

$$-Q'_p + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial Q'_p}{\partial T}dT = \sigma'. \tag{15}$$

Es wird dann

$$\Phi' = n'_1\varphi_1 + \cdots + n'_\alpha\varphi_\alpha + \sigma' + RT(n'_1 ln c'_1 + \cdots + n'_\alpha ln c'_\alpha). \tag{16}$$

Für die Potentiale der übrigen Phasen erhalten wir analoge Ausdrücke. Es wird demnach

$$\Phi = \sum^{\beta}[n_1\varphi_1 + \cdots + n_\alpha\varphi_\alpha + \sigma + RT(n_1 ln c_1 + \cdots + n_\alpha ln c_\alpha)]. \tag{17}$$

Welche sind nun die Gleichgewichtsbedingungen des Systems?

Bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur muss, damit Gleichgewicht besteht, die Variation des thermodynamischen Potentials des Systems nach (4) Null sein:

$$[\delta(\Phi' + \cdots + \Phi^\beta)]_{p,T} = 0$$

oder, wenn wir die Variation ausführen:

$$\sum^{\beta}\left[\frac{\partial\Phi}{\partial n_1}\delta n_1 + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial n_\alpha}\delta n_\alpha\right]_{p,T} = 0,$$

woraus mit Rücksicht auf die Bedingungsgleichungen:

$$\delta n'_1 + \cdots + \delta n'^{\beta}_1 = 0;\ \cdots\cdots;\ \delta n'_\alpha + \cdots + \delta n'^{\beta}_\alpha = 0$$

die Gleichgewichtsbedingungen folgen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial\Phi'}{\partial n'_1} = \frac{\partial\Phi''}{\partial n''_1} = \cdots\cdots = \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial n^\beta_1}\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &\frac{\partial\Phi'}{\partial n'^{1}_\alpha} = \frac{\partial\Phi''}{\partial n''_\alpha} = \cdots\cdots = \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial n^\beta_\alpha}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Führen wir jetzt die oben gefundenen Werte für die thermodynamischen Potentiale der einzelnen Phasen ein, so ergeben sich folgende fundamentale Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial\sigma'}{\partial n'_1} + RTln c'_1 = \frac{\partial\sigma''}{\partial n''_1} + RTln c''_1 = \cdots\cdots = \frac{\partial\sigma^\beta}{\partial n^\beta_1} + RTln c^\beta_1\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ &\frac{\partial\sigma'}{\partial n'_\alpha} + RTln c'_\alpha = \frac{\partial\sigma''}{\partial n''_\alpha} + RTln c''_\alpha = \cdots\cdots = \frac{\partial\sigma^\beta}{\partial n^\beta_\alpha} + RTln c^\beta_\alpha. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Diese Gleichungen gelten allgemein.

Wir wollen aber noch die Gleichgewichtsbedingungen des Systems für den besonderen Fall ableiten, dass die Komponenten desselben in reinem Zustande und bei der Temperatur, die im System herrscht, entweder ideale Gase oder Flüssigkeiten und feste Stoffe sind, deren Dämpfe den Gasgesetzen gehorchen. Wir machen ausserdem die Annahme — Annahme, deren Berechtigung sich weiter unten ergeben wird —, dass bei derartig niedrigen Drucken die thermodynamischen Potentiale der Flüssigkeiten und der festen Stoffe unabhängig sind vom Druck. Wählt man nun denjenigen Druck heraus, bei dem die Flüssigkeit oder der feste Stoff im Gleichgewicht mit dem zugehörigen Dampf steht, so kann man, da in diesem Fall das molekulare Potential des Dampfes dem der Flüssigkeit oder des festen Stoffes gleich ist, für das molekulare Potential des kondensierten Stoffes das molekulare Potential des bei derselben Temperatur mit dem kondensierten Stoff in Gleichgewicht stehenden Dampfes nehmen. Bezeichnet man also den Dampfdruck eines kondensierten Stoffes, dessen Dampf den Gasgesetzen gehorcht, bei der Temperatur T mit P, das molekulare Potential des kondensierten Stoffes, wie bisher, mit φ — bei niedrigen Drucken ist also φ nach unserer Annahme reine Temperaturfunktion, d. h. unabhängig vom Druck —, so ist für beliebige, wenn nur kleine Druckwerte

$$\varphi = -T\left[(c_v)lnT + Rln\frac{T}{P} - (c_v) - R + k\right] + e, \tag{20}$$

worin (c_v) die Molekularwärme bei konstantem Volumen des Stoffes in idealem Gaszustande, und k und e die molekularen Entropie- und Energiekonstanten des Stoffes sind.

Führen wir die solcherart ermittelten Werte von φ in (16) ein, so wird das thermodynamische Potential irgendeiner flüssigen oder festen Phase unseres Systems, sagen wir der zweiten:

$$\begin{aligned}\Phi'' = &-n_1''\left[T\left((c_v)_1 lnT + Rln\frac{T}{P_1} - (c_v)_1 - R + k_1\right) - e_1\right] - \cdots \\ &- n_\alpha''\left[T\left((c_v)_\alpha lnT + Rln\frac{T}{P_\alpha} - (c_v)_\alpha - R + k_\alpha\right) - e_\alpha\right] \\ &+ \sigma'' + RT(n_1'' lnc_1'' + \cdots + n_\alpha'' lnc_\alpha'').\end{aligned}$$

Für das Potential der Dampfphase, die wir als erste bezeichnen wollen, hat man dagegen

$$\left.\begin{aligned} \Phi' &= -n_1'\left[T\left((c_v)_1 \ln T + R\ln\frac{T}{p_1} - (c_v)_1 - R + k_1\right) - e_1\right] - \cdots \\ &\quad - n_\alpha'\left[T\left((c_v)_\alpha \ln T + R\ln\frac{T}{p_\alpha} - (c_v)_\alpha - R + k_\alpha\right) - e_\alpha\right], \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

worin $p_1, \ldots, p_\alpha$ die Partialdrucke der Komponenten im Dampfe bedeuten.

Führt man diese Ausdrücke in (18) ein, so erhält man folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$\left.\begin{aligned} RT\ln p_1 &= RT\ln P_1 + \frac{\partial\sigma'}{\partial n_1'} + RT\ln c_1' = \cdots \\ &= RT\ln P_1 + \frac{\partial\sigma^\beta}{\partial n_1^\beta} + RT\ln c_1^\beta \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ RT\ln p_\alpha &= RT\ln P_\alpha + \frac{\partial\sigma'}{\partial n_\alpha'} + RT\ln c_\alpha' = \cdots \\ &= RT\ln P_\alpha + \frac{\partial\sigma^\beta}{\partial n_\alpha^\beta} + RT\ln c_\alpha^\beta. \end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Wir gehen nun zur Ermittlung der Reversibilitätsbedingung eines aus β Phasen und α Komponenten bestehenden Systems über. Zum Ausgangspunkt dient uns die Gleichung

$$(\delta d\Phi)_{p,T} = 0.$$

Bilden wir also zunächst das totale Differential von Φ. Wir finden

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial T}dT + \frac{\partial\Phi}{\partial p}dp + \sum^{\beta}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial n_1}dn_1 + \cdots + \frac{\partial\Phi}{\partial n_\alpha}dn_\alpha\right).$$

Bedenken wir nun, dass

$$\frac{\partial\Phi}{\partial T} = -S = -(S' + \cdots + S^\beta)$$

und

$$\frac{\partial\Phi}{\partial p} = V = V' + \cdots + V^\beta$$

ist, so wird mit Rücksicht auf das Gleichungssystem (19)

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \sum^{\beta}\left[\left(\frac{\partial\sigma}{\partial n_1} + RT\ln c_1\right)dn_1 + \cdots + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial n_\alpha} + RT\ln c_\alpha\right)dn_\alpha\right].$$

Lassen wir nun $d\Phi$ bei konstanter Temperatur und konstantem Druck variieren und berücksichtigen wir, dass

$$\delta T = 0; \quad \delta p = 0;$$
$$\delta(n_1' + \cdots + n_1^{\beta}) = 0; \quad \cdots\cdots; \quad \delta(n_\alpha' + \cdots + n_\alpha^{\beta}) = 0$$

ist, so wird, wenn wir wiederum (19) in Betracht ziehen

$$\left.\begin{aligned} &-\delta S dT + \delta V dp + \sum^{\beta}\Big[\delta\Big(\frac{\delta\sigma}{\delta n_1} + RT\ln c_1\Big)dn_1 + \cdots \\ &+ \delta\Big(\frac{\delta\sigma}{\delta n_\alpha} + RT\ln c_\alpha\Big)dn_\alpha\Big] = 0. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Durch eine einfache Rechnung lässt sich endlich leicht nachweisen, dass der letzte Ausdruck gleich dem folgenden ist:

$$\left.\begin{aligned} &-\delta S dT + \delta V dp + \sum^{\beta}\Big[\Big(d\frac{\delta\sigma}{\delta n_1} + RT d\ln c_1\Big)_{p,T}\delta n_1 + \cdots \\ &+ \Big(d\frac{\delta\sigma}{\delta n_\alpha} + RT d\ln c_\alpha\Big)_{p,T}\delta n_\alpha\Big] = 0. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Diese Beziehung stellt die allgemeine Bedingung dafür dar, dass eine mit den Bedingungsgleichungen des Systems verträgliche infinitesimale Verschiebung aus einem Gleichgewichtszustand zu einem neuen Gleichgewichtszustand führt.

Wir wollen nun die Gleichgewichtsbedingungen (19) und (22) und die Reversibilitätsbedingung (24) auf einige spezielle Fälle anwenden.

Rein physikalische Systeme.

Da die aus rein physikalischen Mischungen bestehenden Systeme eine bei weitem einfachere Behandlung zulassen, so wollen wir sie vor den physikalisch-chemischen untersuchen.

Wir beginnen mit den einfachsten Fällen.

Das System:	n_1', n_2' Ideale, physikalische Mischung, flüssig oder fest	n_1'' Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

Die Mischungswärme Q_p der kondensierten Phase kann verschiedene Werte annehmen. Im allgemeinsten Falle ist

$$Q_p = n_1' w_1 + n_2' w_2, \quad (25)$$

worin w_1 und w_2 von Null verschiedene Werte besitzen. Ferner kann $w_2 = 0$ und $w_1 \gtrless 0$ sein. Dann wird

$$Q'_p = n'_1 w_1. \tag{26}$$

Drittens kann w_1 den Wert Null haben, w_2 aber davon verschieden sein. In diesem Fall ist

$$Q'_p = n'_2 w_2. \tag{27}$$

Endlich kann $w_1 = w_2 = 0$ sein. Wir finden dann:

$$Q'_p = 0. \tag{28}$$

Der erste und der zweite Fall führen zu denselben Gleichgewichtsbedingungen. Wir werden sie darum gemeinsam behandeln.

Der dritte und der vierte Fall liefern ebenfalls unter sich gleiche Bedingungen. Sie sollen daher auch gleichzeitig untersucht werden.

Beginnen wir mit den letzteren beiden Fällen.

Als Beispiel für den dritten Fall können wir etwa einen festen Stoff (2) anführen, der mit einer Flüssigkeit (1) eine Lösung bildet, deren Verdünnungswärme Null ist, als Beispiel für den vierten Fall dagegen zwei Flüssigkeiten oder zwei feste Stoffe, die sich ohne Aggregatszustandsänderung und ohne Wärmetönung vermischen.

Aus (27) und (28) folgt:

$$\sigma' = 0.$$

Aus dem Gleichungssystem (22) erhalten wir dann als Gleichgewichtsbedingung:

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{n'_1}{n'_1 + n'_2}. \tag{29}$$

Diese Beziehung gilt für beliebige Konzentrationen. Man ersieht daraus, dass bei idealen, rein physikalischen Mischungen, deren Mischungswärme einer der beiden Gleichungen (27) oder (28) folgt, das Raoultsche Gesetz der Dampfdruckerniedrigung unabhängig ist von der Konzentration des gelösten Stoffes. Aus der vorhergehenden Beziehung ergibt sich nämlich ohne weiteres

$$\frac{P_1 - p_1}{P_1} = \frac{n'_2}{n'_1 + n'_2}.$$

Ermitteln wir jetzt die Reversibilitätsbedingung. Aus (24) folgt für die Variation

$$-\delta n'_1 = \delta n''_1; \quad \delta n'_2 = 0,$$

wenn man

$$\delta S : \delta V : \delta n'_1 : \delta n''_1 : \delta n'_2 = \frac{r_1}{T} : (v''_1 - v'_1) : -1 : +1 : 0$$

setzt und berücksichtigt, dass $\sigma' = 0$ und $c_1'' = 1$ ist,

$$-\frac{r_1}{T}dT + (v_1'' - v_1')\,dp_1 - RTd\ln c_1' = 0, \tag{30}$$

worin r_1 die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels aus der Lösung bei der Temperatur T und v_1'' und v_1' die molekularen Volumina des Lösungsmittels in der Dampfphase und in der Lösung, ebenfalls bei der Temperatur T, bedeuten.

Wird die Konzentration konstant gehalten, $d\ln c_1' = 0$, so finden wir für die Abhängigkeit des äusseren Druckes von der Temperatur die bekannte Beziehung

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial T}\right)_{c_1'} = \frac{r_1}{T(v_1'' - v_1')}. \tag{31}$$

Für konstante Temperatur erhalten wir dagegen die Relation

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial c_1'}\right)_T = \frac{RT}{c_1'(v_1'' - v_1')}.$$

Da für den Dampf nach der Voraussetzung die Gasgesetze gelten, so können wir

$$\frac{RT}{v_1'' - v_1'} = \frac{RT}{v_1''} = p_1 \tag{32}$$

setzen, und es geht obige Gleichung über in

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial c_1'}\right)_T = \frac{p_1}{c_1'} \tag{33}$$

oder, wenn man bezüglich der Konzentration zwischen 1 und c_1' und bezüglich des Druckes zwischen P_1 und p_1 integriert,

$$p_1 = P_1 \cdot c_1', \tag{34}$$

identisch mit unserer Gleichung (29).

In Worte können wir das durch die vorige Formel dargestellte Gesetz folgendermassen kleiden:

Der Dampfdruck einer idealen, rein physikalischen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes, deren Mischungswärme einem der beiden Gesetze (27) oder (28) folgt, ist proportional dem Molenbruch des Lösungsmittels in der Lösung. Der Proportionalitätsfaktor ist gleich dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei der betreffenden Temperatur.

Diese Ableitung der Formel (29) aus der Reversibilitätsbedingung bestätigt unsere obige Annahme, dass bei niedrigen Drucken das thermodynamische Potential eines flüssigen oder festen Stoffes unabhängig ist vom Druck.

Wird endlich der Druck konstant gehalten, $dp = 0$, so ist nach (30) die Abhängigkeit der Temperatur von der Konzentration durch die Beziehung bestimmt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c_1'}\right)_p = -\frac{RT^2}{c_1' r_1}. \tag{35}$$

Da r_1 reine Temperaturfunktion ist, so kann der vorige Ausdruck für beliebige Werte von c_1' integriert werden. Wir finden

$$-\int_{T_0}^{T} \frac{r_1}{RT^2}\, dT = ln\, c_1',$$

worin T_0 die Temperatur bezeichnet, bei der das reine Lösungsmittel unter dem Druck p siedet.

Ist r_1 in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall annähernd konstant, so wird

$$ln\, c_1' = -\frac{r_1 (T - T_0)}{RTT_0}\,^{1)} \tag{36}$$

Wir wollen schliesslich nachweisen, dass die Grösse r_1, die Wärmetönung bei der Verdampfung eines Mols des Lösungsmittels aus der Lösung, gleich der molekularen Verdampfungswärme r_0 des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur ist. Differenzieren wir nämlich Gleichung (34) bei konstantem c_1' nach T, so erhalten wir

$$\frac{\partial ln\, p_1}{\partial T} = \frac{\partial ln\, P_1}{\partial T}. \tag{37}$$

---

1) Ausgehend von seinem fundamentalen Dampfdruckgesetz (Principles of physical chemistry, 1915, S. 132), wonach bei konstanter Temperatur und konstantem äusseren Druck der infinitesimale Zuwachs dp des partiellen Dampfdrucks p eines Stoffes in der Dampfphase gleich ist dem Produkt aus dem infinitesimalen Zuwachs dc der molekularen Konzentration c in der kondensierten Phase und einer Grösse f, die im allgemeinen Funktion der Molzahlen der Komponenten der kondensierten Phase ist,

$$dp = f \cdot dc$$

leitet E. Washburn für den Fall, dass f unabhängig ist von den Molzahlen, die im Text mit (29), (35) und (36) bezeichneten, sowie andere, später folgende Formeln ab Eine Begründung seines Dampfdruckgesetzes findet sich aber nicht in seinem vorzüglichen Lehrbuch. Ich glaube darum, dass Washburn, falls er diesen Beweis nicht an irgendeiner anderen mir unzugänglichen Stelle gegeben hat, sich mit der Bestätigung der aus seinem Gesetz gezogenen Schlussfolgerungen durch die Erfahrung begnügt hat. Die allgemeinste Gestalt dieses Gesetzes in der integrierten Form gibt unsere Formelgruppe (85).

Nun ist nach einem bekannten thermodynamischen Lehrsatz

$$\frac{\partial ln P_1}{\partial T} = \frac{r_0}{RT^2}.$$

Andererseits folgt aus (31) und (32)

$$\frac{\partial ln p_1}{\partial T} = \frac{r_1}{RT^2}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich unmittelbar, mit Rücksicht auf (37),

$$r_1 = r_0.$$

Wir gehen nun zur Behandlung derjenigen Systeme über, bei denen die Mischungswärme der kondensierten Phase einer der beiden Gleichungen (25) und (26) gehorcht.

Es ist dann

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} = -w_1 + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_1}{\partial T}\,dT, \tag{38}$$

und wir erhalten als Gleichgewichtsbedingung

$$ln\frac{p_1}{\pi_1 c_1'} = -\frac{w_1}{RT} + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_1}{\partial T}\,dT, \tag{39}$$

worin π_1 den Dampfdruck des reinen festen Stoffes bei der Temperatur T bedeutet.

Als Beispiel für den ersten Fall — w_1 und w_2 von Null verschieden — können wir etwa zwei feste Stoffe anführen, bei deren Vermischung eine flüssige Lösung entsteht. Als Beispiel für den zweiten Fall dagegen einen sehr leicht flüchtigen festen Stoff (1), der mit einer äusserst schwer flüchtigen Flüssigkeit (2) eine flüssige Lösung liefert, deren Verdünnungswärme Null ist. Die Gasphase besteht dann fast ausschliesslich aus verdampftem festen Stoff (1). In den Systemen der ersteren Art stellen w_1 und w_2 die Lösungswärmen der ersten bzw. der zweiten Komponenten in der verflüssigten, mithin in metastabilem Gleichgewicht befindlichen zweiten bzw. ersten Komponenten dar. In den Systemen der letzteren Art bezeichnet w_1 die Lösungswärme des festen im flüssigen Stoff.

Die Lösungswärmen w_1 und w_2 sind mit negativen Vorzeichen zu versehen, wenn die Vermischung unter Wärmeabsorption erfolgt, dagegen mit positiven, wenn sie mit Wärmeabgabe nach aussen ver-

bunden ist. Da nun in den obigen Fällen die Energiemengen w_1 und w_2 stets von den Systemen aufgenommen werden, so ist es zweckmässiger zu setzen

$$w_1 = -l_1 \quad \text{und} \quad w_2 = -l_2. \tag{40}$$

Es geht dann Gleichung (39) über in

$$ln \frac{p_1}{\pi_1 c_1'} = \frac{l_1}{RT} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial l_1}{\partial T} dT. \tag{41}$$

Als Reversibilitätsbedingung erhalten wir jetzt

$$-\frac{r_1}{T} dT + (v_1'' - v_1') dp_1 - \left(d \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} + RT d ln c_1' \right)_{p,T} = 0$$

oder, da $\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'}$ nach (38) unabhängig ist von den Molzahlen n_1' und n_2',

$$-\frac{r_1}{T} dT + (v_1'' - v_1') dp_1 - RT d ln c_1' = 0,$$

identisch mit (30).

Die Beziehungen, die wir hieraus gewinnen können, werden sich also mit den aus (30) abgeleiteten vollkommen decken. Es muss aber bemerkt werden, dass bei der Integration von (33) der Druck P_1 nicht den Dampfdruck π_1 des festen Stoffes bei der Temperatur T des Systems, sondern den des bei dieser Temperatur in flüssigem Zustand und darum in metastabilem Gleichgewicht befindlichen Stoffes bedeutet.

Aus (34) folgt dann in Verbindung mit (39)

$$P_1 = \pi_1 e^{l_1 - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial l_1}{\partial T} dT}, \tag{42}$$

woraus für $P_1 = \pi_1$, d. h. für die Temperatur, bei der Gleichgewicht zwischen dem festen und flüssigen Zustand des reinen Stoffes (1) besteht, folgt

$$l_1 = T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial l_1}{\partial T} dT.$$

Bedenkt man, dass im Falle einer idealen physikalischen Mischung l_1 identisch ist mit der Schmelzwärme des festen Stoffes, so stellt obige Gleichung eine bekanntlich von Planck aus seiner Modifikation des Nernstschen Wärmetheorems abgeleitete Beziehung dar.

Das System:	n_1', n_2' Ideale, physikalische Mischung, flüssig	n_1'' fest

Wir haben hier zwei Fälle zu unterscheiden. Es kann nämlich erstens

$$Q_p' = n_1' w_1$$

und zweitens

$$Q_p' = n_1' w_1 + n_2' w_2$$

sein. Beide Annahmen führen zu derselben Gleichgewichtsbedingung.

Als Beispiel für den ersten Fall können wir etwa einen festen Stoff (1) anführen, der mit einer Flüssigkeit (2) eine flüssige Lösung bildet, deren Verdünnungswärme Null ist.

Als Beispiel für den zweiten Fall dagegen zwei feste Stoffe, deren Vermischung eine flüssige Lösung liefert, die obigem Gesetz für die Mischungswärme gehorcht.

Die Grösse w_1, die wir mit Rücksicht auf (40) durch $-w$ ersetzen wollen, bedeutet wie oben, die Lösungswärme des Stoffes (1) in der Flüssigkeit (2) oder im verflüssigten und somit in metastabilem Gleichgewicht befindlichen, ursprünglich festen Stoff (2).

Aus (19) erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung dieser Systeme

$$-w + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w}{\partial T} dT = RT \ln c_1'. \tag{43}$$

Aus dieser Beziehung folgt, dass sich die Sättigungskonzentration eines gelösten Stoffes aus rein thermischen Daten berechnen lässt. Man braucht zu diesem Zweck nur die Lösungswärme des betreffenden Stoffes als Funktion des Druckes und der Temperatur zu kennen.

Setzt man

$$w = a_1 + a_2 T^2 + a_3 T^3 + \cdots, \tag{44}$$

worin a_1, a_2, a_3, ... ausschliesslich Funktionen des Druckes sind, die übrigens für niedrige Druckwerte als vom Druck unabhängig angesehen werden können — der Koeffizient der ersten Potenz von T ist aus bekannten Gründen[1]) gleich Null angenommen worden —, so verwandelt sich die Formel (43) in

$$a_1 - a_2 T^2 - \frac{1}{2} a_3 T^3 - \frac{1}{3} a_4 T^4 - \cdots = -RT \ln c_1'$$

[1]) Siehe Nernst, Theoretische Chemie 699 (1907).

oder

$$c_1' = e^{-\frac{1}{R}\left(\frac{a_1}{T} - a_2 T - \frac{1}{2} a_3 T^2 - \frac{1}{3} a_4 T^3 - \cdots\right)},$$

ein Ausdruck, der zur praktischen Berechnung von Sättigungskonzentrationen idealer Lösungen benutzt werden kann.

Differenziert man bei konstant gehaltenem Druck die Formel (43) nach T, so erhält man die Beziehung

$$\frac{\partial ln c_1'}{\partial T} = \frac{w}{RT^2}.$$

Integrieren wir diesen Ausdruck bezüglich der Konzentration zwischen den Grenzen 1 und c_1' und bezüglich der Temperatur zwischen den entsprechenden Werten T_0, Schmelzpunkt des reinen Stoffes (1) und T, Abscheidungstemperatur ebendesselben Stoffes aus der gegebenen Lösung, so wird

$$\int_{T_0}^{T} \frac{w}{RT^2} dT = ln c_1'. \tag{45}$$

Ist w annähernd konstant, so ist

$$ln c_1' = -\frac{w(T_0 - T)}{RT_0 T},$$ [1]

eine Beziehung, welche für den Fall, dass die Lösungswärme eines Stoffes annähernd unabhängig ist von der Temperatur, die Schmelzpunktserniedrigung, die dieser Stoff durch einen anderen erfährt, der sich mit ihm zu einer idealen, physikalischen Lösung vereinigt, für beliebige Konzentrationen zu bestimmen gestattet.

Darf die Temperaturabhängigkeit von w nicht vernachlässigt werden, so ergibt eine einfache thermodynamische Überlegung, dass

$$w = w_0 + (s_s - s_e)(T_0 - T)$$

ist, worin w_0 die molekulare Schmelzwärme des reinen Lösungsmittels und s_s und s_e die Molekularwärmen des reinen Lösungsmittels im festen und flüssigen Zustand bezeichnen.

Die Integration von (45) ergibt dann

$$ln c_1' = -\frac{s_s - s_e}{R} ln \frac{T}{T_0} - \frac{[w_0 + (s_s - s_e) T_0](T_0 - T)}{RT_0 T}.$$ [2]

---

[1] Washburn, loc. cit. S. 169.

[2] Washburn, loc. cit. S. 168.

Das System:	n_1', n_2' Ideale, physikalische Mischung, flüssig oder fest	n_1'', n_2'' Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

Die Gleichgewichtsbedingungen dieses Systems hängen von der für die Mischungswärme der kondensierten Phase gültigen Beziehung ab.

Ist, mit Rücksicht auf (40),

$$Q_p' = -n_1' w_1 - n_2' w_2 \tag{46}$$

so lauten dieselben

$$ln \frac{p_1}{\pi_1 c_1'} = \frac{w_1}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_1}{\partial T} dT \tag{47}$$

und

$$ln \frac{p_2}{\pi_2 c_2'} = \frac{w_2}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_2}{\partial T} dT. \tag{48}$$

Ist

$$Q_p' = -n_1' w_1,$$

so erhalten wir

$$ln \frac{p_1}{\pi_1 c_1'} = \frac{w_1}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_1}{\partial T} dT \tag{49}$$

und

$$p_2 = P_2 c_2'. \tag{50}$$

Ist

$$Q_p' = -n_2' w_2,$$

so bekommen wir dagegen

$$p_1 = P_1 \cdot c_1' \tag{51}$$

und

$$ln \frac{p_2}{\pi_2 c_2'} = \frac{w_2}{RT} - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_2}{\partial T} dT. \tag{52}$$

Ist endlich

$$Q_p' = 0,$$

so haben wir die Gleichgewichtsbedingungen:

$$p_1 = P_1 c_1' \tag{53}$$

und

$$p_2 = P_2 c_2'. \tag{54}$$

Dolezalek[1]) nimmt an, dass dieses letzte Paar Gleichungen die wahren Dampfdruckgesetze binärer Mischungen darstellt. Nach ihm

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

müssten also die partiellen Dampfdrucke p_1 und p_2 jeder Mischung zweier normaler Stoffe, die nicht chemisch aufeinander reagieren, den Gleichungen (53) und (54) gehorchen. Jede Abweichung von diesem Verhalten hätte man auf chemische Reaktionen zwischen den Komponenten zurückzuführen. Aus den Gleichungen (47) und (48), (49) und (50) und endlich (51) und (52) folgt aber, dass selbst unter der Voraussetzung, dass es nichtideale, rein physikalische Mischungen gibt, die Annahme von Dolezalek unhaltbar ist, es sei denn, man bezöge die Dampfdrucke der reinen Komponenten nicht auf die in stabilem Gleichgewicht befindlichen festen Stoffe, wie in den obigen Formeln geschehen, sondern auf die in metastabilem Gleichgewicht befindlichen, verflüssigten Stoffe (siehe Gleichung 42).

Doch auch dieser Standpunkt scheint nicht haltbar. Nach meiner Ansicht bilden die idealen, rein physikalischen Mischungen den idealen Grenzfall der nichtidealen, rein physikalischen Mischungen. Ideale Mischungen wären also idealen Gasen vergleichbar. In der Natur wird man hier und da eine binäre Mischung antreffen, die sich einem der vier obigen Paare von Gleichgewichtsbedingungen eng anschliessen wird, in der Regel werden wir es aber mit nichtidealen binären Mischungen zu tun haben.

Ich neige also viel eher der Ansicht Washburns[1]) zu, nach der eine binäre Mischung um so eher ein ideales Verhalten aufweisen wird, je chemisch ähnlicher die normal vorausgesetzten Komponenten sind, die sie zusammensetzen[2]).

	n_1', n_2'	n_1''
Das System:	Nichtideale, physikalische Mischung, flüssig	Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

Stellen wir zunächst die Gleichgewichtsbedingung des Systems auf.

Q_p' ist jetzt eine nichtlineare homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen n_1' und n_2'.

Aus (22) folgt

$$RTlnp_1 = RTlnP_1 + \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} + RTlnc_1'$$

---

[1]) Loc. cit. Kap. XIII.

[2]) Indessen muss ich gestehen, dass gerade die verführerische Einfachheit der Dolezalekschen Hypothese mich zu dieser Untersuchung angeregt hat. Der Wunsch, seine Annahme thermodynamisch zu begründen, war ursprünglich, wie ich gern zugebe, der einzige Anlass zu dieser Arbeit.

oder

$$p_1 = P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'}}, \tag{55}$$

worin

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} = -\frac{\partial Q_p'}{\partial n_1'} + T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial Q_p'}{\partial n_1'}\right) dT \tag{56}$$

ist. Q_p' ist jetzt ausser von p und T auch noch von n_1' und n_2' abhängig.

Wir wollen nun Q_p' als Funktion von n_1' und n_2' ausdrücken. Der Einfachheit halber ersetzen wir im folgenden Q_p' durch Q und n_1' und n_2' durch n_1 und n_2. Da, wie bereits erwähnt, Q bei konstanten T und p eine homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen n_1 und n_2 der Komponenten ist, so muss, wenn wir

$$Q = f(n_1, n_2)$$

setzen und die Variablen n_1 und n_2 mit irgend einem Faktor t multiplizieren

$$f(tn_1, tn_2) = t \cdot f(n_1, n_2).$$

Setzen wir nun

$$t = \frac{1}{n_1 + n_2},$$

so wird

$$f(n_1, n_2) = (n_1 + n_2) f\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2}, \frac{n_2}{n_1 + n_2}\right) = (n_1 + n_2) f(c_1, c_2).$$

Da nun

$$c_1 = 1 - c_2,$$

so ist auch

$$f(n_1, n_2) = (n_1 + n_2) f[(1 - c_2), c_2]. \tag{57}$$

Entwickeln wir jetzt $f[(1 - c_2), c_2]$ nach der Taylorschen Reihe, so erhalten wir

$$Q = (n_1 + n_2)[a_0 + a_1 c_2 + a_2 c_2^2 + a_3 c_2^3 + \cdots] \tag{58}$$

Für ideale Mischungen erhalten wir hieraus, da $a_2, a_3, \ldots$ den Wert Null annehmen müssen,

$$Q = (n_1 + n_2)[a_0 + a_1 c_2]$$

oder

$$Q = n_1 a_0 + n_2 (a_0 + a_1),$$

woraus mit Rücksicht auf (46) folgt

$$a_0 = -w_1$$

und

$$a_0 + a_1 = -w_2.$$

Bilden wir nun den Differentialquotienten von Q nach n_1. Es wird

$$\frac{\partial Q}{\partial n_1} = -w_1 - a_2 c_2^2 - 2a_3 c_2^3 - 3a_4 c_2^4 - \cdots \tag{59}$$

Auf analoge Weise finden wir, wenn wir Q statt durch (57) durch die damit identische Beziehung

$$Q = (n_1 + n_2) f[c_1, (1 - c_1)]$$

ausdrücken,

$$Q = (n_1 + n_2)[-w_2 + b_1 c_1 + b_2 c_1^2 + b_3 c_1^3 + \cdots] \tag{60}$$

und

$$\frac{\partial Q}{\partial n_2} = -w_2 - b_2 c_1^2 - 2b_3 c_1^3 - 3b_4 c_1^4 - \cdots$$

Die Koeffizienten a und b stehen in ganz bestimmter Abhängigkeit voneinander, die leicht ermittelt werden kann, auf die aber wir hier nicht näher eingehen wollen.

Kehren wir jetzt zu unserem System zurück. Auf Grund von (59) wird

$$\frac{\partial Q_p}{\partial n_1'} = -w_1 - a_2 c_2'^2 - 2a_3 c_2'^3 - 3a_4 c_2'^4 - \cdots$$

Führen wir diesen Ausdruck in (56) ein und setzen wir

$$w_1 - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial w_1}{\partial T}\,dT = A_0; \quad a_2 - T\int_0^T \frac{1}{T}\frac{\partial a_2}{\partial T}\,dT = A_1; \cdots \tag{61}$$

so wird

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} = A_0 + A_1 c_2'^2 + A_2 c_2'^3 + A_3 c_2'^4 + \cdots \tag{62}$$

Die Gleichgewichtsbedingung (55) geht dann über in

$$p_1 = P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}[A_0 + A_1 c_2'^2 + A_2 c_2'^3 + A_3 c_2'^4 + \cdots]}, \tag{63}$$

worin $A_0, A_1, A_2, \ldots$ lediglich von der Temperatur und vom Druck abhängen.

Wir gehen nun zur Ableitung der Reversibilitätsbedingung unseres Systems über.

Aus (24) folgt für den Fall, dass ein Mol des Stoffes (1) aus der Lösung verdampft

$$-\frac{r_1}{T}dT+(v_1''-v_1')dp_1-d\frac{\partial\sigma'}{\partial n_1'}-RTd\ln c_1'=0$$

oder

$$-\frac{r_1}{T}dT+(v_1''-v_1')dp_1+\left[\frac{d}{dc_2'}\left(\frac{\partial\sigma'}{\partial n_1'}\right)-\frac{RT}{c_1'}\right]dc_1'=0.$$

Es bedeuten hierin r_1 die molekulare Verdampfungswärme des Lösungsmittels aus der Lösung bei der Temperatur T und v_1'' und v_1' die molekularen Volumina des Lösungsmittels in der Lösung und in der Dampfphase.

Bei konstantem Druck, $dp_1=0$, wird

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c_1'}\right)_{p_1}=\frac{T}{r_1}\left[\frac{d}{dc_2'}\left(\frac{\partial\sigma'}{\partial n_1'}\right)-\frac{RT}{c_1'}\right] \tag{64}$$

und bei konstanter Temperatur, $dT=0$,

$$\frac{\partial p_1}{\partial c_1'}=-\frac{p_1}{RT}\left[\frac{d}{dc_2'}\left(\frac{\partial\sigma'}{\partial n_1'}\right)-\frac{RT}{c_1'}\right]. \tag{65}$$

Nun folgt aus (62)

$$\frac{d}{dc_2'}\left(\frac{\partial\sigma'}{\partial n_1'}\right)=2A_1c_2'+3A_2c_2'^2+4A_3c_2'^3+\cdots$$

Führen wir diesen Ausdruck in (64) und (65) ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c_1'}\right)_{p_1}=\frac{T}{r_1}\left[2A_1c_2'+3A_2c_2'^2+\cdots-\frac{RT}{c_1'}\right]$$

und

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial c_1'}\right)_T=-\frac{p_1}{RT}\left[2A_1c_2'+3A_2c_2'^2+\cdots-\frac{RT}{c_1'}\right].$$

Aus diesen Gleichungen folgen für verdünnte Lösungen, d. h. für kleine Werte von c_2', die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial T}{\partial c_1'}\right)_p=-\frac{RT^2}{c_1'r_1}$$

und

$$\left(\frac{\partial p_1}{\partial c_1'}\right)_T=\frac{p_1}{c_1'},$$

aus denen man leicht die bekannten Gesetze der Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung ableiten kann.

	n_1', n_2'	n_1'', n_2''
Das System:	Nichtideale, physikalische Mischung, flüssig	Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

Die Komponenten seien in reinem Zustande und bei der Temperatur des Systems flüssige Stoffe. Dann sind

$$-w_1 = a_0 = 0 \tag{66}$$

und

$$-w_2 = b_0 = 0. \tag{67}$$

Die Gleichgewichtsbedingungen lauten

$$RT ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} = \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} \tag{68}$$

und

$$RT ln \frac{p_2}{P_2 c_2'} = \frac{\partial \sigma'}{\partial n_2'}, \tag{69}$$

worin

$$\sigma' = -Q_p + T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{\partial T} dT$$

ist. Führen wir unter Berücksichtigung von (66) und (67) in die erste der obigen Gleichgewichtsbedingungen den oben gefundenen Wert von $\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'}$ und in die zweite den aus Gleichung (60) folgenden, dem ersten analogen Wert

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_2'} = B_1 c_1'^2 + B_2 c_1'^3 + B_3 c_1'^4 + \cdots \tag{70}$$

ein, so gehen die Bedingungen des Gleichgewichts über in

$$p_1 = P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}[A_1 c_2'^2 + A_2 c_2'^3 + A_3 c_2'^4 + \cdots]} \tag{71}$$

und

$$p_2 = P_2 c_2' e^{\frac{1}{RT}[B_1 c_1'^2 + B_2 c_1'^3 + B_3 c_1'^4 + \cdots]} \tag{72}$$

Diese Gleichungen stellen aber nichts anderes dar als die von Margules angegebene Lösung der bekannten Margules-Duhemschen Beziehung.

Multiplizieren wir Gleichung (68) mit n_1' und Gleichung (69) mit n_2' und addieren beide, so wird

$$RT\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2 c_2'}\right) = n_1' \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} + n_2' \frac{\partial \sigma'}{\partial n_2'}$$

oder, da σ' eine homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen n_1' und n_2' ist,

$$RT\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2 c_2'}\right) = - Q_p' + T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{\partial T} dT \tag{73}$$

oder endlich, mit Rücksicht auf (59), (61) und (66)

$$\left.\begin{aligned} &RT\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2 c_2'}\right) \\ &= - (n_1' + n_2')\left[\mathfrak{A} c_2' + A_1 c_2'^2 + \frac{1}{2} A_2 c_2'^2 + \frac{1}{3} A_3 c_2'^4 + \cdots\right]. \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

Auf analoge Weise finden wir

$$\left.\begin{aligned} &RT\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2 c_2'}\right) \\ &= - (n_1' + n_2')\left[\mathfrak{B} c_1' + B_1 c_1'^2 + \frac{1}{2} B_2 c_1'^3 + \frac{1}{3} B_3 c_1'^4 + \cdots\right]. \end{aligned}\right\} \tag{75}$$

Hierin bezeichnen

$$\mathfrak{A} = a_1 - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial a_1}{\partial T} dT \tag{76}$$

und

$$\mathfrak{B} = b_1 - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial b_1}{\partial T} dT. \tag{77}$$

Diese Beziehungen können, wie (71) und (72), zur empirischen Bestimmung der Koeffizienten $A_1, A_2, \ldots, B_1, B_2, \ldots$, und ausserdem von $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ und deren Abhängigkeit von der Temperatur verwendet werden.

Dividieren wir Gleichung (73) durch T, und differenzieren wir bei konstanten n_1' und n_2' nach T, so bekommen wir

$$Q_p' = RT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2}\right).$$

Dieser Ausdruck stellt nichts anderes dar, als die Nernstsche Formel für die Mischungswärme.

Differenzieren wir andererseits (68) partiell nach T, so finden wir

$$\frac{\partial Q_p'}{\partial n_1'} = RT^2 \frac{\partial ln \frac{p_1}{P_1}}{\partial T},$$

eine ebenfalls von Nernst abgeleitete Formel.

Differenzieren wir endlich (73) nach n_1', so erhalten wir mit Rücksicht auf (68) die Margules-Duhemsche Beziehung

$$n_1' \frac{\partial ln p_1}{\partial n_1'} + n_2' \frac{\partial ln p_2}{\partial n_1'} = 0.$$

Ist Q_p' unabhängig von der Temperatur, was häufig annähernd der Fall sein dürfte, da die spezifischen Wärmen binärer Mischungen sich vielfach mit zufriedenstellender Genauigkeit additiv aus den spezifischen Wärmen der Komponenten berechnen lassen, so erfahren viele Formeln eine wesentliche Vereinfachung.

Statt (71) und (72) erhalten wir

$$p_1 = P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}[a_2 c_2'^2 + 2a_3 c_2'^3 + 3a_4 c_2'^4 + \cdots]}$$

und

$$p_2 = P_2 c_2' e^{\frac{1}{RT}[b_2 c_1'^2 + 2b_3 c_1'^3 + 3b_4 c_1'^4 + \cdots]}$$

Die Beziehungen (73), (74) und (75) gehen dagegen über in

$$RT\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2 c_2'}\right) = -Q_p',$$

$$RT\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2 c_2'}\right) = -(n_1' + n_2')[a_1 c_2' + a_2 c_2'^2 + a_3 c_2'^3 + \cdots],$$

und

$$RT\left(n_1' ln \frac{p_1}{P_1 c_1'} + n_2' ln \frac{p_2}{P_2 c_2'}\right) = -(n_1' + n_2')[b_1 c_1' + b_2 c_1'^2 + b_3 c_1'^3 + \cdots].$$

Das System:	n_1', n_2' Nichtideale, physikalische Mischung flüssig	n_1'' fest

Die Gleichgewichtsbedingung lautet nach (19)

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} = -RT ln c_1',$$

worin nach (62)

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} = A_0 + A_1 c_2'^2 + A_2 c_2'^3 + A_3 c_2'^4 + \cdots$$

zu setzen ist.

Im Ausdrucke (61) für A_0 stellt w_1 die Lösungswärme bei unendlicher Verdünnung des festen Stoffes (1) im flüssigen stabilen oder im verflüssigten metastabilen Stoff (2) dar.

Es wird somit die Sättigungskonzentration des festen Stoffes (1) in der Lösung bestimmt sein durch die Formel

$$c_1' = e^{-\frac{1}{RT}[A_0 + A_1 c_2'^2 + A_1 c_2'^3 + \cdots]} \tag{78}$$

wobei die Koeffizienten $A_0, A_1, A_2, \ldots$ in ganz bestimmtem Zusammenhang mit der Mischungswärme der Lösung stehen.

Das System:	n_1', n_2' Nichtideale, physikalische Mischung, flüssig	n_1'', n_2'' Nichtideale, physikalische Mischung, flüssig

Die beiden Komponenten seien in reinem und stabilem Zustand flüssige Stoffe.

Wäre die Mischungswärme der Phasen für alle Mischungsverhältnisse Null, wäre also die Mischung ideal, so könnten die Phasen nicht im Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Aus (19) würden nämlich für den Gleichgewichtszustand die Bedingungen folgen:

$$c_1' = c_1'' \quad \text{und} \quad c_2' = c_2'',$$

d. h. beide Phasen besässen die gleiche Zusammensetzung, wären mithin identisch [1]).

Im Falle nichtidealer Mischbarkeit erhalten wir dagegen die Bedingungen:

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} + RT \ln c_1' = \frac{\partial \sigma''}{\partial n_1''} + RT \ln c''$$

und

$$\frac{\partial \sigma'}{\partial n_2'} + RT \ln c_2' = \frac{\partial \sigma''}{\partial n_2''} + RT \ln c_2''$$

oder mit Rücksicht auf (62), (70) und darauf, dass jetzt $A_0 = B_0 = 0$ ist,

$$c_1' e^{\frac{1}{RT}[A_1 c_2'^2 + A_2 c_2'^3 + \cdots]} = c_1'' e^{\frac{1}{RT}[A_1 c_2''^2 + A_2 c_2''^3 + \cdots]} \tag{79}$$

und

$$c_2' e^{\frac{1}{RT}[B_1 c_1'^2 + B_2 c_1'^3 + \cdots]} = c_2'' e^{\frac{1}{RT}[B_1 c_1''^2 + B_2 c_1''^3 + \cdots]} \tag{80}$$

[1]) Washburn hat die Unmöglichkeit eines derartigen Gleichgewichts auf andere Weise gezeigt. Siehe: A System of Physical Chemistry by W. Lewis, Bd. II, St: 220, 1919.

Die Koeffizienten $A_1, A_2, \ldots, B_1, B_2, \ldots$ stehen in ganz genau definiertem Zusammenhang mit der Wärmetönung der Mischung [vgl. (61) und (59)].

Das System:	$n'_1, \ldots, n'_\alpha$ Nichtideale, physikalische Mischung, flüssig oder fest	$n''_1, \ldots, n''_\alpha$ Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

Die Gleichgewichtsbedingungen des Systems lauten:

$$\left.\begin{aligned} RTlnp_1 &= RTlnP_1 + \frac{\partial \sigma'}{\partial n'_1} + RTlnc'_1 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ RTlnp_\alpha &= RTlnP_\alpha + \frac{\partial \sigma'}{\partial n'_\alpha} + RTlnc'_\alpha \end{aligned}\right\} \quad (81)$$

Zur praktischen Verwertung dieser Beziehungen müssen wir σ' als Funktion der molekularen Konzentrationen der Komponenten kennen.

Da σ' eine homogene Funktion ersten Grades der Molzahlen $n'_1, \ldots, n'_\alpha$ ist, so können wir schreiben:

$$\sigma' = f(n'_1, \ldots, n'_\alpha) = (n'_1 + \cdots + n'_\alpha) f(c'_1, \ldots, c'_\alpha).$$

Entwickeln wir nun $f(c'_1, \ldots, c'_\alpha)$ nach der Taylorschen Reihe, so erhalten wir in der bekannten symbolischen Bezeichnungsweise

$$\begin{aligned} \sigma' = (n'_1 + \cdots + n'_\alpha) \Bigg[& \sigma'_0 + \left(\frac{\partial \sigma'_0}{\partial c'_1} c'_1 + \cdots + \frac{\partial \sigma'_0}{\partial c'_\alpha} c'_\alpha \right) \\ & + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial \sigma'_0}{\partial c'_1} c'_1 + \cdots + \frac{\partial \sigma'_0}{\partial c'_\alpha} c'_\alpha \right)^{(2)} + \cdots \\ & + \frac{1}{l!} \left(\frac{\partial \sigma'_0}{\partial c'_1} c'_1 + \cdots + \frac{\partial \sigma'_0}{\partial c'_\alpha} c'_\alpha \right)^{(l)} + \cdots \Bigg] \end{aligned}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \sigma' = (n'_1 + \cdots + n'_\alpha) [& a_0 + (a_1 c'_1 + \cdots + a_\alpha c'_\alpha) \\ & + (a_1 c'_1 + \cdots + a_\alpha c'_\alpha)^{(2)} + \cdots]. \end{aligned}\right\} \quad (82)$$

Die eingeklammerten Exponenten deuten in dieser letzten Formel an, dass man die Ausdrücke $(a_1 c'_1 + \cdots + a_\alpha c'_\alpha)$ wirklich in die angegebene Potenz erheben soll, dann aber die Koeffizienten der aus den Konzentrationen $c'_1, \ldots, c'_\alpha$ zusammengesetzten Produkte mit je einem

Koeffizienten a vertauschen soll, der als Index die Indizes der im betreffenden Produkt vorkommenden Konzentrationen besitzt. So erhält das Produkt $c_1^2 c_3 c_2^3$ den Koeffizienten a_{113222} oder, da es auf die Reihenfolge nicht ankommt, a_{112223}.

Besteht das System aus drei Komponenten, so wird, wenn wir die Entwicklung bei der dritten Potenz abbrechen,

$$\left.\begin{aligned}\sigma' = (n_1 + n_2 + n_3)[&a_0 + a_1 c_1 + a_2 c_2 + a_3 c_3 + a_{11} c_1^2 + a_{22} c_2^2 \\ &+ a_{33} c_3^2 + a_{12} c_1 c_2 + a_{13} c_1 c_3 + a_{23} c_2 c_3 + a_{111} c_1^3 + a_{222} c_2^3 \\ &+ a_{333} c_3^3 + a_{112} c_1^2 c_2 + a_{113} c_1^2 c_3 + a_{123} c_1 c_2 c_3 + a_{122} c_1 c_2^2 \\ &+ a_{133} c_1 c_3^2 + a_{223} c_2^2 c_3 + a_{233} c_2 c_3^2]\end{aligned}\right\} \quad (83)$$

Die partielle Differenziation von σ' nach n_1', n_2' usw. ergibt nun, wie man sich leicht überzeugen kann, Ausdrücke von der Form

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} &= A_0 + (A_1 c_1' + \cdots + A_\alpha c_\alpha') + (A_1 c_1' + \cdots + A_\alpha c_\alpha')^{(2)} + \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial \sigma'}{\partial n_i'} &= J_0 + (J_1 c_1' + \cdots + J_\alpha c_\alpha') + (J_1 c_1' + \cdots + J_\alpha c_\alpha')^{(2)} + \cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \quad (84)$$

deren symbolische Bedeutung dieselbe ist wie oben.

Führen wir diese Ausdrücke, deren Koeffizienten wiederum in wohldefinierter Beziehung zur Mischungswärme stehen, in die obigen Gleichgewichtsbedingungen ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}p_1 &= P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}[A_0 + (A_1 c_1' + \cdots + A_\alpha c_\alpha') + (A_1 c_1' + \cdots + A_\alpha c_\alpha')^{(2)} + \cdots}} \\ p_2 &= P_2 c_2' e^{\frac{1}{RT}[B_0 + (B_1 c_1' + \cdots + B_\alpha c_\alpha') + (B_1 c_1' + \cdots + B_\alpha c_\alpha')^{(2)} + \cdots}} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\end{aligned}\right\} \quad (85)$$

So lauten insbesondere die Gleichgewichtsbedingungen eines aus drei Komponenten bestehenden Systems wie folgt:

$$\left.\begin{aligned}p_1 &= P_1 c_1' e^{\frac{1}{RT}[A_0 + A_1 c_1' + A_2 c_2' + A_3 c_3' + A_{11} c_1'^2 + A_{22} c_2'^2 + A_{33} c_3'^2 \\ &\qquad + A_{12} c_1' c_2' + A_{13} c_1' c_3' + A_{23} c_2' c_3' + \cdots]} \\ p_2 &= P_2 c_2' e^{\frac{1}{RT}[B_0 + B_1 c_1' + B_2 c_2' + B_3 c_3' + B_{11} c_1'^2 + B_{22} c_2'^2 + B_{33} c_3'^2 \\ &\qquad + B_{12} c_1' c_2' + B_{13} c_1' c_3' + B_{23} c_2' c_3' + \cdots]} \\ p_3 &= P_3 c_3' e^{\frac{1}{RT}[C_0 + C_1 c_1' + C_2 c_2' + C_3 c_3' + C_{11} c_1'^2 + C_{22} c_2'^2 + C_{33} c_3'^2 \\ &\qquad + C_{12} c_1' c_2' + C_{13} c_1' c_3' + C_{23} c_2' c_3' + \cdots]}\end{aligned}\right\} \quad (86)$$

Entsteht die flüssige Phase durch Vereinigung dreier flüssigen Stoffe oder, im Falle einer festen Phase durch Vermischung dreier festen Stoffe, so werden

$$\left.\begin{aligned} A_0 + A_1 c_1' + A_2 c_2' + A_3 c_3' &= 0 \\ B_0 + B_1 c_1' + B_2 c_2' + B_3 c_3' &= 0 \\ C_0 + C_1 c_1' + C_2 c_2' + C_3 c_3' &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (87)$$

P_1, P_2 und P_3 bezeichnen dann die Dampfdrucke der reinen flüssigen, bzw. der reinen festen Stoffe.

Aus (81) folgt mit Rücksicht darauf, dass σ' eine homogene Funktion ersten Grades und somit

$$\sigma' = n_1' \frac{\partial \sigma'}{\partial n_1'} + \cdots + n_\alpha' \frac{\partial \sigma'}{\partial n_\alpha'}$$

ist,

$$RT ln \left(\frac{p_1}{P_1 c_1'}\right)^{n_1'} \cdots \left(\frac{p_\alpha}{P_\alpha c_\alpha'}\right)^{n_\alpha'} = - Q_p' + T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{\partial Q_p'}{\partial T} dT. \quad (88)$$

Zum Schluss wollen wir noch die Margules-Duhemsche Beziehung verallgemeinern.

Differenzieren wir sämtliche Gleichgewichtsbedingungen nach n_1', so wird

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial ln p_1}{\partial n_1'} &= \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 \sigma'}{\partial n_1'^2} + \frac{1}{n_1'} - \frac{1}{n_1' + \cdots + n_\alpha'} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \frac{\partial ln p_\alpha}{\partial n_1'} &= \frac{1}{RT} \frac{\partial^2 \sigma'}{\partial n_1' \partial n_\alpha'} - \frac{1}{n_1' + \cdots + n_\alpha'}. \end{aligned}\right\}$$

Multiplizieren wir jetzt die erste dieser Beziehungen mit n_1', die zweite mit n_2', usw. und addieren alle, so ergibt sich

$$n_1' \frac{\partial ln p_1}{\partial n_1'} + \cdots + n_\alpha' \frac{\partial ln p_\alpha}{\partial n_1'} = n_1' \frac{\partial^2 \sigma'}{\partial n_1'^2} + \cdots + n_\alpha' \frac{\partial^2 \sigma'}{\partial n_1' \partial n_\alpha'}.$$

Nun ist nach einem Lehrsatz für homogene Funktionen ersten Grades die rechte Seite dieser Gleichung gleich Null. Wir erhalten somit

$$n_1' \frac{\partial ln p_1}{\partial n_1'} + n_2' \frac{\partial ln p_2}{\partial n_1'} + \cdots + n_\alpha' \frac{\partial ln p_\alpha}{\partial n_1'} = 0 \quad (89)$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial n_1'} (n_1' ln p_1 + \cdots + n_\alpha' ln p_\alpha) = ln p_1 \quad (90)$$

eine Beziehung, die sich auf die Margules-Duhemsche Formel reduziert, wenn wir $n_3' = n_4' = \cdots = n_a' = 0$ setzen.

Für drei Komponenten erhalten wir also

$$n_1' \frac{\partial ln p_1}{\partial n_1'} + n_2' \frac{\partial ln p_2}{\partial n_1'} + n_3' \frac{\partial ln p_3}{\partial n_1'} = 0.$$

Physikalisch-chemische Systeme.

Das System:	$n_1, \ldots, n_a, N_1, \ldots, N_b$ Ideale, physikalisch-chemische Mischung flüssig oder fest

Wir bezeichnen mit $n_1, \ldots, n_a$ die Molzahlen sämtlicher Komponenten der Mischung, die an den in der Mischung bestehenden chemischen Gleichgewichten teilnehmen, mit $N_1, \ldots, N_b$ dagegen die Molzahlen derjenigen Komponenten, die sich an keinem der erwähnten Gleichgewichte beteiligen. Während also beispielsweise bei einer ausschliesslichen Änderung der Temperatur des Systems sich im allgemeinen alle n ändern, bewahren alle N ihre ursprünglichen Werte. Letztere können also nur durch einen äusseren Eingriff eine Variation erfahren.

Wir wollen nun die Gleichgewichtsbedingung des Systems unter der Voraussetzung ableiten, dass nur ein einziges chemisches Gleichgewicht in der Lösung existiert. Im Falle mehrerer voneinander unabhängiger Gleichgewichte würden wir eine entsprechende Anzahl vollkommen unabhängiger Gleichgewichtsbedingungen erhalten, die den inneren Zustand der Mischung regeln würden.

Das thermodynamische Potential der Mischung lautet, wenn sie ideal ist, und wenn wir die molekularen Potentiale der Stoffe, deren Molzahlen in der Mischung $N_1, \ldots, N_b$ sind mit $\Phi_1, \ldots, \Phi_b$ und die entsprechenden molekularen Konzentrationen mit $C_1, C_2, \ldots, C_b$ bezeichnen,

$$\left.\begin{aligned} \Phi = {} & n_1 \varphi_1 + \cdots + n_a \varphi_a + N_1 \Phi_1 + \cdots + N_b \Phi_b \\ & + RT(n_1 ln c_1 + \cdots + n_a ln c_a + N_1 ln C_1 \\ & + \cdots + N_b ln C_b). \end{aligned}\right\} \quad (91)$$

Nun muss bekanntlich im Gleichgewichtsfalle und bei konstantem Druck und konstanter Temperatur die Variation von Φ Null sein. Wir erhalten also, da

$$\delta N_1 = \delta N_2 = \cdots = \delta N_b = 0$$

ist, als Gleichgewichtsbedingung:

$$(\varphi_1 + RT ln c_1)\delta n_1 + (\varphi_2 + RT ln c_2)\delta n_2 + \cdots + (\varphi_a + RT ln c_a)\delta n_a = 0$$

oder, wenn wir

$$\delta n_1 : \delta n_2 : \cdots : \delta n_a = \nu_1 : \nu_2 : \cdots : \nu_a$$

setzen,

$$\left.\begin{aligned} &\nu_1 ln c_1 + \nu_2 ln c_2 + \cdots + \nu_a ln c_a \\ &= -\frac{1}{RT}(\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \cdots + \nu_a\varphi_a) = ln K. \end{aligned}\right\} \quad (92)$$

Diese Formel lehrt, dass man bei idealen, physikalisch-chemischen Mischungen die Gleichgewichtskonstante aus den molekularen thermodynamischen Potentialen der reinen am chemischen Vorgang beteiligten Stoffe, und zwar lediglich aus diesen, berechnen kann. Was für Stoffe sonst im System vorhanden sein mögen, ist gleichgültig. Handelt es sich demnach um eine chemische Reaktion in irgend einem Lösungsmittel, so ist, im Falle einer idealen Mischung, die Reaktionskonstante K unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Im Gleichgewichtszustand ist also beispielsweise der Dissoziationsgrad eines Stoffes vollkommen unabhängig von den Eigenschaften des Lösungsmittels, in welchem es sich gelöst findet. Wenn die experimentelle Untersuchung eine Abhängigkeit ergibt, so liegt das daran, dass entweder die Mischung nicht ideal ist, oder aber daran, dass sich das Lösungsmittel an der Reaktion beteiligt. Auch können beide Ursachen zugleich eine Abweichung vom idealen Verhalten bedingen.

Eine andere sehr wichtige Folgerung aus unserer Formel ist die, dass die Gleichgewichtskonstante nur Funktion der Temperatur und des Druckes ist, nicht aber der Konzentrationen der reagierenden oder der an der Reaktion nicht teilnehmenden Stoffe. Konzentrierte ideale Lösungen verhalten sich also genau so wie verdünnte. Das Massenwirkungsgesetz (92) gilt demnach für alle Konzentrationsverhältnisse einer idealen Lösung.

Befindet sich das System unter genügend niedrigem Druck, so sind, wie wir gesehen haben, die molekularen Potentiale der reinen an der Reaktion beteiligten kondensierten Stoffe gleich den molekularen Potentialen der bei der im System herrschenden Temperatur damit in Gleichgewicht befindlichen Dämpfe:

$$\varphi_i = -T[(c_p)_i ln T - R ln P_i - (c_p)_i + k_i] + e_i.$$

Es geht dann Gleichung (92) über in

$$c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \cdots c_a^{\nu_a} = d \cdot e^{-\frac{b}{T}} \cdot T^c \cdot \frac{1}{P_1^{\nu} \cdot P_2^{\nu_2} \cdots P_a^{\nu_a}} = K, \tag{93}$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \sum_{i=1}^{i=a} \left(\frac{\nu_i}{R}[k_i - (c_p)_i]\right) = ln\,d; \quad \sum_{i=1}^{i=a} \left(\frac{\nu_i e_i}{R}\right) = b; \\ \sum_{i=1}^{i=a} \left(\frac{\nu_i (c_p)_i}{R}\right) = c. \end{aligned}\right\} \tag{94}$$

K ist in diesem Falle reine Temperaturfunktion, d. h. von p unabhängig.

Bestimmen wir noch die Reaktionswärme r der im System erfolgenden chemischen Reaktion.

Bekanntlich ist

$$\frac{\partial ln K}{\partial T} = \frac{r}{R T^2}.$$

Aus (92) ergibt sich, da

$$\varphi_i = \int_0^T (c_p)_i \, dT - T \int_0^T \frac{(c_p)_i}{T} dT + k_i \tag{95}$$

ist,

$$r = \nu_1 \left[\int_0^T (c_p)_1 \, dT + k_1 \right] + \cdots + \nu_a \left[\int_0^T (c_p)_a \, dT + k_a \right]. \tag{96}$$

Das System:	$n_1', \ldots, n_a', N_1', \ldots, N_b'$ Ideale, physikalisch-chemische Mischung flüssig oder fest	$n_1'', \ldots, n_a'', N_1'', \ldots, N_b''$ Den Gasgesetzen gehorchender Dampf

Ist

$$Q_p' = 0$$

so haben wir folgende Gleichgewichtsbedingungen:

1. Bezüglich der Wechselwirkung der beiden Phasen:

$$p_1 = P_1 c_1'; \quad \cdots; \quad p_a = P_a c_a'; \quad \pi_1 = \Pi_1 C_1'; \quad \cdots; \quad \pi_b = \Pi_b C_b'.$$

Die π und die C' bedeuten die partiellen Drucke in der Dampfphase bzw. die molekularen Konzentrationen in der Lösung der Komponenten, deren Molzahlen mit N bezeichnet wurden, die Π dagegen die Dampfdrucke der Komponenten in reinem Zustande.

2. Bezüglich der kondensierten Phase:

$$c_1'^{\nu_1} \cdots c_a'^{\nu_a} = d \cdot e^{-\frac{b}{T}} \cdot T^c \cdot \frac{1}{P_1^{\nu_1} \cdots P_a^{\nu_a}} = K'.$$

3. Bezüglich der Dampfphase

$$c_1''^{\nu_1} \cdots c_a''^{\nu_a} = d \cdot e^{-\frac{b}{T}} \cdot T^c \cdot \frac{1}{p^{\nu_1 + \cdots + \nu_a}} = K'',$$

worin p den Totaldruck des Dampfes bezeichnet.

Durch Division der beiden letzten Gleichungen finden wir noch die Beziehung

$$\frac{K'}{K''} = \frac{p^{\nu_1 + \cdots + \nu_a}}{P_1^{\nu_1} \cdots P_a^{\nu_a}}. \tag{97}$$

Das System:	$n_1, \cdots, n_a, N_1, \cdots, N_b$ Nichtideale, physikalisch-chemische Mischung flüssig oder fest

Das thermodynamische Potential der Mischung lautet:

$$\left.\begin{aligned} \Phi = {} & n_1 \varphi_1 + \cdots + n_a \varphi_a + N_1 \Phi_1 + \cdots + N_b \Phi_b + \sigma \\ & + RT(n_1 ln c_1 + \cdots + n_a ln c_a + N_1 ln C_1 + \cdots + N_b ln C_b), \end{aligned}\right\} \tag{98}$$

worin σ im allgemeinen Funktion sowohl der n als auch der N ist.

Die Gleichgewichtsbedingung wird jetzt

$$\left(\varphi_1 + \frac{\delta \sigma}{\delta n_1} + RT ln c_1\right) \delta n_1 + \cdots + \left(\varphi_a + \frac{\delta \sigma}{\delta n_a} + RT ln c_a\right) \delta n_a = 0$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \nu_1 ln c_1 + \cdots + \nu_a ln c_a = {} & -\frac{1}{RT}\left[\nu_1\left(\varphi_1 + \frac{\delta \sigma}{\delta n_1}\right) + \cdots \right. \\ & \left. + \nu_a\left(\varphi_a + \frac{\delta \sigma}{\delta n_a}\right)\right] = ln K. \end{aligned}\right\} \tag{99}$$

K hängt ausser von p und T auch von $n_1, \cdots, n_a$ und von $N_1, \cdots, N_b$ ab.

Wir können die letzte Gleichung auch in der folgenden Gestalt schreiben:

$$\nu_1 ln c_1 + \cdots + \nu_a ln c_a = -\frac{1}{RT}\left\{[\nu_1 \varphi_1 + \cdots + \nu_a \varphi_a] + \left[\nu_1 \frac{\partial \sigma}{\partial n_1} + \cdots + \nu_a \frac{\partial \sigma}{\partial n_a}\right]\right\} = ln K.$$

In vielen Fällen wird man wohl die zweite eckige Klammer neben der ersten vernachlässigen können, denn es wird im allgemeinen die rein chemische Reaktionswärme gross sein gegen die sie begleitenden rein physikalischen Wärmetönungen. Mit anderen Worten: Die Mehrzahl der nichtidealen, physikalisch-chemischen Systeme kann man in erster Annäherung als ideale, physikalisch-chemische Systeme behandeln.

Lissabon, Oktober 1919.

Prüfung der Polányischen Theorie der Adsorption.

Von

Ludwig Berényi.

(Mit 18 Figuren und 15 Tabellen im Text.)

(Eingegangen 20. 11. 19.)

I. Einleitung.

Die von Polányi[1]) entworfene Theorie der Adsorption wurde vom Autor derselben nur an einer einzigen Isothermenschar, namentlich an den Messungen von Titoff[2]) über Adsorption von Kohlensäure an Kohle geprüft. Auch muss diese Prüfung insofern als mangelhaft betrachtet werden, als die Rechnung unter Anwendung der, bekanntlich nur näherungsweise gültigen van der Waalsschen Zustandsgleichung stattfand, die — wie Polányi selbst bemerkt — oberhalb der kritischen Temperatur zu geringe Werte für die adsorbierte Menge ergibt.

Bei dieser Sachlage erscheint es als Bedürfnis, einerseits die Theorie an dem in der Literatur vorhandenen grösseren Material zu prüfen und andererseits bei dieser Prüfung überall, wo die Zustandsdiagramme der adsorbierten Gase durch direkte Bestimmung bekannt sind, diese gemessenen Werte an Stelle der van der Waalsschen Zustandsgleichung einzuführen.

Zur Erreichung dieser Zwecke war es nötig, die Polányische Theorie rechnerisch weiter auszubauen. In ihrer ursprünglichen Form ist sie nämlich — wie es die angeführten Mitteilungen ausdrücklich hervorheben — nur dann anwendbar, wenn die zu untersuchende Isothermenschar mindestens eine Isotherme enthält, die unterhalb

---

[1]) Verh. d. Deutschen Phys. Ges. **18**, 55 (1916) und Magyar Chemiai Folyóirat **23**, 33, 49, 65 (1917).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 641 (1910).

der kritischen Temperatur gemessen ist. Das Fehlen derartiger Isothermen war es gerade, was die Bearbeitung der Literatur durch Polányi auf das erwähnte enge Gebiet begrenzte.

Meine erste Aufgabe soll es also sein, diesem Mangel durch Entwicklung eines Rechenverfahrens abzuhelfen, mit Hilfe dessen die Theorie auch dort Anwendung finden kann, wo es an Messungen unterhalb der kritischen Temperatur fehlt. Sodann werde ich das hiermit zugänglich gemachte ausgedehnte Material zu einer eingehenden Prüfung der Theorie verwenden. Bei Berechnung von Kohlensäure, Stickstoff und Äthylen sollen statt der van der Waalsschen Zustandsgleichung — nach einem entsprechenden Rechenverfahren — die Druck-Dichte-Tabellen von Amagat verwendet werden. Auch die von Polányi bearbeiteten Titoffschen Kohlensäurewerte sollen auf diese Weise neuberechnet werden.

Auf gewisse, weitere praktische und theoretische Vorzüge des anzuwendenden Verfahrens werde ich noch zurückkehren.

Das anzugebende Rechenverfahren werde ich in Form praktischer Anleitung erläutern und hierbei der Vollständigkeit halber auch das praktische Arbeiten mit den Polányischen Formeln kurz demonstrieren. Hierdurch soll, als Nebenzweck vorliegender Arbeit auch eine Neufassung dieser Formeln in handlicherer Form erreicht werden, was die Brauchbarkeit derselben erhöhen dürfte.

II. Das Rechenverfahren.

Bezeichnungen, Einheiten, Definitionen.

M	= Molekulargewicht.
R (in cal.)	= Gaskonstante = 1,985 cal./Grad.
T	= die absolute Temperatur.
p (in cm Hg)	= Druck.
p_x (in cm Hg)	= Druck des Gases im Gleichgewichtszustande in unendlicher Entfernung vom Adsorbens, wenn auf ein Gramm des letzteren x mg adsorbierten Stoffes entfällt.
x (in mg pro g des Adsorbens)	= adsorbierte Menge.
δ (in mg/cmm)	= Dichte des adsorbierten Stoffes in einem betrachteten Punkte im Wirkungsbereich des Adsorbens.

v (in 22411 ccm pro Mol) = Molekularvolumen.

b (in 22411 ccm pro Mol) =
a (in [22411 ccm]^2 · Atm. pro Mol) = } die van der Waalsschen Konstanten.

ε (in cal. pro Mol des adsorbierten Stoffes) = „Adsorptionspotential" in einem betrachteten Punkte: die von den Adsorptionskräften geleistete Arbeit bei Transport eines Mols des adsorbierten Stoffes aus dem Unendlichen (Gasraum, Druck $= p_x$) in den betrachteten Punkt. Aus der hydrostatischen Grundgleichung folgt:

$$\varepsilon = \int_{v=\frac{RT}{px}}^{v=\frac{M}{\delta}} v \cdot dp = \int_{v=\frac{M}{\delta}}^{v=\frac{RT}{px}} p \cdot dv - \overline{\underline{p \cdot v}}^{\,v=\frac{RT}{px}}_{\,v=\frac{M}{\delta}} \;^{1}).$$

Die Flächen $\varepsilon =$ konst. beginnen an der Oberfläche des Adsorbens.

ε_0 (in cal. pro Mol des adsorbierten Stoffes) = Adsorptionspotential an der Oberfläche des Adsorbens.

φ (in cmm pro g des Adsorbens) = „Niveauvolum": Volum, welches durch die Oberfläche des Adsorbens einerseits und durch eine betrachtete Fläche konstanten Adsorptionspotentials andererseits, eingeschlossen wird. Jedem Niveauvolum kann eine Fläche konstanten Adsorptionspotentiales und somit ein bestimmter Wert von ε eindeutig zugeordnet werden.

φ_m (in cmm pro g des Adsorbens) = kleinstes Adsorptionsvolum, dem eine Niveaufläche $\varepsilon = 0$ entspricht.

---

[1]) Diese Formel ist bei Polányi (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **18**, 55 [1916]) durch einen Druckfehler verunstaltet. Am zitierten Orte sollte die Formel (14) lauten:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = P_1 V_1 + \int_{V_1}^{V_2} P dV - P_2 V_2.$$

Prinzipieller Gang der Rechnung.

Hat man einen Punkt (p_x, x) einer Adsorptionsisotherme der Temperatur T eines Stoffes an einem bestimmten Adsorbens zu berechnen, so erfolgt die Berechnung im Wege dreier Funktionen, und zwar:

1. Die Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$. Sie ist eine charakteristische Funktion der Adsorptionserscheinungen an einem bestimmten System Adsorbens + Gas, für alle Temperaturen. Diese Funktion kann aus einer beobachteten Isotherme jedweder Temperatur berechnet werden. Vgl. nachfolgenden Abschnitt A im vorliegenden Kapitel.

2. Die Funktion $\varepsilon = \left[g(\delta)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ Vom Adsorbens unabhängig. Ist lediglich eine, dem Rechenverfahren angepasste Form der Zustandsgleichung des adsorbierten Stoffes und entsteht aus derselben, indem man den Wert des bestimmten Integrals

$$\int_{v=\frac{RT}{p_x}}^{v=\frac{M}{\delta}} v\,dp$$

als Funktion von δ betrachtet, wobei T und p_x konstant gehalten werden. Vgl. Abschnitt B in vorliegendem Kapitel.

3. Die Funktion $\delta = \left[h(\varphi)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$: Stellt die Dichtigkeitsverteilung im Adsorptionsraume dar. Entsteht aus den beiden obigen Funktionen, durch Elimination von ε. Es gibt, — ebenso wie von den Funktionen $\varepsilon = \left[g(\delta)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.}, \\ T = \text{konst.}}}$ — eine zweifach unendliche Schar von Funktionen $\delta = \left[h(\varphi)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.}, \\ T = \text{konst.}}}$, nämlich für jeden Druck p_x und jede Temperatur T je eine solche Funktion.

Hat man im Wege der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ und der zum fraglichen Drucke p_x und Temperatur T gehörigen Funktion $\varepsilon = \left[g(\delta)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.}, \\ T = \text{konst.}}}$ — die entsprechende der Funktionen $\delta = \left[h(\varphi)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ ermittelt, so ergibt sich die beim betrachteten Drucke und Temperatur adsorbierte Menge aus

$$x = \int_{\varphi=0}^{\varphi_s=0} \delta \cdot d\varphi.^{1})$$

---

1) Bezüglich einer unwesentlichen Korrektion dieser Gleichung s. Freundlich, Kapillarchemie S. 93—94 (1909).

A. Die Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

a) Berechnung aus einer Isotherme weit unterhalb der kritischen Temperatur.

Dieses Rechenverfahren kommt in Anwendung bis zu Temperaturen, bei denen die Dichte des gesättigten Dampfes etwa 1/200 der Flüssigkeitsdichte der adsorbierten Substanz nicht übersteigt. Je ein Wertepaar (ε, φ) ergibt sich aus einem Wertepaar (p_x, x) der Adsorptionsisotherme mittels der Formeln:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{\pi_T}{p_x} \quad \text{und} \quad \varphi = \frac{x}{\delta'_T}.$$

Es bezeichnen π_T den Sättigungsdruck und δ'_T die Flüssigkeitsdichte des adsorbierten Stoffes bei der Temperatur T.

Z. B. sei ein Punkt einer Adsorptionsisotherme der Kohlensäure bei $T = 195$, $p = 16{\cdot}54$ cm Hg, $x = 42{\cdot}0$ mg pro g Adsorbens, dann ergibt sich wegen $\pi_T = 145$ cm Hg, $\delta'_T = 1{\cdot}25$ mg/cmm[1]:

$$\varepsilon = \frac{1{\cdot}985}{0{\cdot}4343} \cdot 195 \cdot \log^{10} \frac{145}{16{\cdot}54} = 840 \text{ cal.}$$

und

$$\varphi = \frac{42{\cdot}0}{1{\cdot}25} = 33{\cdot}6 \text{ cmm}$$

als ein Punkt der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ der Kohlensäure am betreffenden Adsorbens.

b) Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ aus einer Isotherme unterhalb der kritischen Temperatur.

Zunächst wird eine Reihe provisorischer Wertepaare nach den Formeln

$$\varepsilon = 4{\cdot}57\, T \log^{10} \frac{0{\cdot}2785\, T}{p_x (v - b)} - \frac{1083a}{v} + \frac{1{\cdot}985\, T}{\frac{v}{b} - 1}$$

und

$$\varphi = \frac{x}{\delta'_T}$$

berechnet. Die so erhaltenen Werte werden korrigiert, und zwar:

[1] Siehe: Polányi, loc. cit. Kap. 6.

1. Wegen der in Dampfform adsorbierten Menge, welche selten mehr als 10% ausmacht, findet man einen brauchbaren Überschlag auf folgende Weise: Man sucht die Werte von φ auf, deren ε um je ca. $1{\cdot}4\,T$ cal. voneinander differieren. An diesen Niveauflächen verhalten sich die Dichten zueinander sehr nahe wie 1 : 2 : 4 : 8 etc. Zwischen je zwei dieser Niveauflächen ist eine Dampfmenge = [Volum zwischen den Niveauflächen] × [Mittel aus der Dichte auf den Niveauflächen], anzuschlagen. Man summiert die so berechneten Dampfmengen von φ_m ausgehend, bis zur Flüssigkeitsoberfläche (Summe $= x'$) und verkleinert den rohen Wert von φ im Verhältnis $(x - x') : x$. Dieser Faktor ist längs einer Isotherme so gut wie konstant.

2. Wegen der Kompressibilität der Flüssigkeit wendet man die hydrostatische Grundgleichung an, aus welcher hervorgeht: wächst das Potential um $\Delta\varepsilon$, dann ist die Zunahme der Dichte in % derselben:

$$100\,\frac{\Delta\delta}{\delta} = \frac{\delta \cdot \beta_T \cdot 10^6}{241{\cdot}9\,M}\,\Delta\varepsilon\,,$$

wo β_T die sog. wahre Kompressibilität bei der betreffenden Temperatur bezeichnet. Man schreitet um gleiche $\Delta\varepsilon$, -100 oder 200 cal., — aufwärts und bestimmt ähnlich wie sub 1. den der Kompressibilität entstammenden Mehrgehalt (x'') an adsorbierter Flüssigkeit. Man verkleinert schliesslich die nach 1. korrigierten Werte des φ im Verhältnis $(x - x'') : x$[1]).

c) Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ aus einer Isotherme oberhalb der kritischen Temperatur.

Die ursprüngliche Theorie Polányis enthält kein Rechenverfahren zur Bestimmung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ aus Isothermen oberhalb der kritischen Temperatur. Ein solches Verfahren tut jedoch in sehr vielen Fällen Not, weil ein grosser Teil der Gase nur oberhalb ihrer kritischen Temperatur untersucht worden ist. Ferner sind die Adsorptionsmessungen in der Umgebung der kritischen Temperatur weniger als sonst mit Versuchsfehlern behaftet. Schliesslich kommt noch in Betracht, dass die Rechenverfahren a) und b) die Oberflächenarbeit der Benetzung durch den adsorbierten Stoff vernachlässigen[2]). Oberhalb der kritischen

---

[1]) Sehr nahe zur kritischen Temperatur ist sowohl die Dampf- wie auch die Kompressibilitätskorrektur erheblicher, als dass man die angenäherte Methode A), b) anwenden dürfte. Es wird sich dann empfehlen, ähnlich nach Abschnitt c) zu verfahren.

[2]) Siehe Polányi, loc. cit. Kap. 2 und 5.

Temperatur entfällt die Oberflächenarbeit und hiermit die Notwendigkeit einer Vernachlässigung, die gegebenenfalls eine merkliche Ungenauigkeit zur Folge haben könnte. — Das neue Rechenverfahren stützt sich auf folgende Überlegungen:

Man betrachte Fig. 1, welche den charakteristischen Verlauf der Dichtigkeitsverteilung $\delta = \left[h(\varphi)\right]_{\substack{px = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ eines Gases im Wirkungsbereich des Adsorbens unweit oberhalb der kritischen Temperatur darstellt. Man sieht, dass die Dichte der an den Adsorbens unmittelbar anliegenden Gasschicht (bei $\varphi = 0$) nahezu die überhaupt mögliche

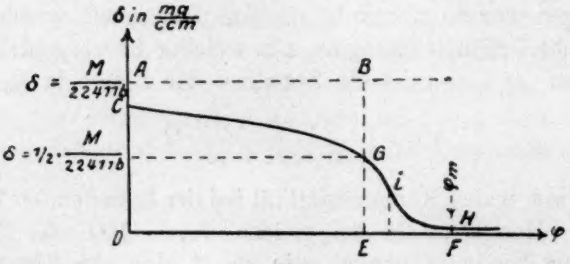


Fig. 1.

grösste Dichte (Dichte bei unendlicher Kompression, welche nach van der Waals $= \frac{M}{22411 \cdot b}$ ist,) dieses Stoffes erreicht. Es rührt dies daher, dass bei mässigen Temperaturen der Wert des $\int pdv$ erst bei einer Kompression von der Grössenordnung 1000 zu 1 den Wert von ε_0 erreicht. Wie aus der Figur ersichtlich, nimmt diese Dichte, wenn man sich vom Adsorbens entfernt, zuerst nur mässig ab, um dann verhältnismässig steil abzufallen und von der konkaven in die konvexe Krümmung überzugehen. I ist der Inflexionspunkt. Man sieht ferner, dass das zungenförmige Stück $ABCG$, welches die Oberfläche $GCDE$ zum rechtwinkligen Parallelogramm $ABDE$ ergänzt, von nahezu derselben Grösse ist, wie das ebenfalls zungenförmige Stück $GEFH$. Es folgt hieraus, dass man die adsorbierte Menge in erster Annäherung so berechnen kann, dass man als durchschnittliche Dichte des adsorbierten Stoffes $\frac{M}{22411 \cdot b}$ setzt und diesen Stoff als in jenem Volumen enthalten betrachtet, welches dem Punkte G entspricht.

Wenn wir diese Operation umkehren und bei bekannter adsor-

bierter Menge das Volumen suchen, welches einem steilen Abfall der Dichtigkeit entspricht, dann erhalten wir als Näherungsformel:

$$\varphi = \frac{x}{\frac{M}{22400 \cdot b}} = \frac{22400\, x \cdot b}{M}.$$

Das zugehörige Adsorptionspotential ergibt sich erfahrungsgemäss gut aus der Formel

$$\varepsilon = 4{\cdot}57\, T \cdot \log^{10} \frac{0{\cdot}14\, T}{p_x \cdot b}\,^{1}).$$

Es hat sich gezeigt, dass die so gewonnenen provisorischen Werte der ε und der φ eine Kurve ergeben, die von der richtigen Kurve nicht sehr verschieden ist. Man korrigiert sie auf folgende Art.

Man berechnet mehrere Punkte (p_x, x) der als Grundlage der Berechnung dienenden Isotherme, indem man die Dichtigkeitsverteilungskurven $\left(\delta = \left[h(\varphi)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}\right)$, die sich aus dieser rohen $\varepsilon = f(\varphi)$ Kurve ergeben, integriert. (S. den prinzipiellen Gang der Rechnung im einleitenden Abschnitt dieses Kapitels). Man bekommt Werte für x, (x_{roh}) die zum experimentell erhaltenen Wert ($x_{\text{beob.}}$) in einem gewissen Verhältnis stehen. Mit dieser Verhältniszahl dividiert man die zugehörigen Werte φ:

$$\varphi_{\text{korr.}} = \varphi_{\text{roh}} \frac{x_{\text{beob.}}}{x_{\text{roh}}}.$$

Es sei z. B. ein nach obigen Formeln berechnetes Wertepaar (Argon, $T = 195$, beobachtet durch Homfray):

$$\varepsilon = 3825 \text{ cal.}, \quad \varphi_{\text{roh}} = 0{\cdot}70 \text{ cmm},$$

und es sei ferner unter Heranziehung der (ganzen) rohen $\varepsilon = f(\varphi)$ Kurve als die zu diesem Punkte gehörigen Drucke entsprechende adsorbierte Menge

$$x_{\text{roh}} = 2{\cdot}52 \frac{\text{mg}}{\text{g Adsorbens}}$$

---

[1]) Noch brauchbarer, aber etwas kompliziert sind die (ebenfalls empirischen) Formeln

$$\varphi = \frac{22400\, x \cdot b}{M\left(2 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{krit.}}}}\right)} \text{ und } \varepsilon = 4{\cdot}57\, T \cdot \log^{10} \frac{0{\cdot}14\, T}{p_x \cdot b}\left(2 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{krit.}}}}\right),$$

die sich aus Betrachtungen über die Rolle des Inflexionspunktes I ergeben.

berechnet worden, indessen Homfray tatsächlich

$$x_{\text{beob.}} = 2{\cdot}71 \frac{\text{mg}}{\text{g Adsorbens}}$$

fand, dann ist:

$$\varphi_{\text{korr.}} = 0{\cdot}70 \cdot \frac{2{\cdot}71}{2{\cdot}52} = 0{\cdot}75 \text{ cmm.}$$

Wir korrigieren auf ähnliche Weise sämtliche Werte von φ. Zwecks Kontrolle der so korrigierten Kurve berechnen wir aus ihr wiederum einige Punkte der als Grundlage dienenden Isotherme. Die Diskrepanz zwischen Rechnung und Beobachtung muss jetzt schon bedeutend kleiner sein. Man korrigiert wieder, der Verhältniszahl beider Werte entsprechend. Damit ist das Verfahren bereits beendet, denn es konvergiert so schnell, dass man einer drittmaligen Korrektur nie bedarf.

Die rasche Konvergenz dieses Näherungsverfahrens rührt daher, dass das Integral

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_m} \delta \cdot d\varphi = x,$$

nicht allzuweit oberhalb der kritischen Temperatur, fast nur davon abhängt, bei welchem Volumen φ sich der steile Abfall der Dichtigkeit befindet. Einerseits die rasche Konvergenz, noch mehr aber die prinzipielle Verwandtschaft dieses Verfahrens zum Rechenverfahren b), in welches es im Grenzfalle $T = T_{\text{krit.}}$, bis auf einen unwesentlichen Faktor übergeht, sind als Beweise dessen zu betrachten, dass die nach diesem Verfahren erhaltenen Kurven die gesuchte Funktion richtig darstellen. Als direkten Beweis hierfür habe ich in mehreren Fällen die Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ sowohl aus Isothermen unterhalb, wie auch aus solchen oberhalb der kritischen Temperatur einer und derselben Versuchsreihe bestimmt und bin stets zu identischen Kurven gekommen.

Das neue Rechenverfahren kann praktisch nur auf solche Isothermen angewendet werden, deren Temperatur das 1·2—1·6fache der kritischen Temperatur nicht übersteigt. Bei höheren Temperaturen verschwindet nämlich allmählich die Abweichung von den Gasgesetzen in der adsorbierten Schicht, — auf die sich ja das ganze Verfahren stützt: man merkt dies daran, dass die Isothermen anfangen merklich linear zu verlaufen.

B. Die Funktion $\varepsilon = \left[g(\delta) \right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$

Weit unterhalb der kritischen Temperatur, wo Kompressibilität und Dampfdichte vernachlässigt werden können, ist von der Funktion $\varepsilon = \left[g(\delta) \right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ nur das eine Wertepaar:

$$\varepsilon = RT \ln \frac{\pi_T}{p_x}, \qquad \delta = \delta'_T$$

von Bedeutung. Es bleibt nämlich δ für alle grösseren Werte von ε konstant gleich δ_T und es verschwindet δ andererseits für alle kleineren Werte von ε.

Im Temperaturgebiet, wo die Dampfdichte ca. $^1/_{200}$ der Flüssigkeitsdichte übersteigt, aber ca. $^1/_4$ derselben nicht erreicht, rechnet man analog wie unter A), b) beschrieben: Man berechnet erst einen rohen Wert der adsorbierten Menge — unter Annahme der Inkompressibilität der Flüssigkeitsschicht und bei Vernachlässigung der Dampfdichte — diesen korrigiert man dann durch Berechnung des Mehrgehaltes als Folge der tatsächlichen Kompressibilität und der adsorbierten Dampfmenge.

Bei jeder anderen Temperatur (eventuell auch in dem soeben gekennzeichneten „Übergangsgebiet“ unterhalb der kritischen Temperatur) wird man zur Ermittelung des Verlaufs der Funktion $\varepsilon = \left[g(\delta) \right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ eine Reihe von zusammengehörigen Werten ε und δ aus der Zustandsgleichung des adsorbierten Stoffes zu ermitteln haben.

Die Zustandsgleichung kann nun in Form von tatsächlich beobachteten Werten der zusammengehörigen Drucke und Molvoluminis, oder aber in analytischer Form, in Gestalt einer Gleichung vorliegen. Sichere Werte des benötigten Integrals $\int v dp$ kann man nur aus beobachteten Werten von v und p berechnen; nur wenn solche nicht vorliegen, was leider meistens der Fall sein wird, wird man sich einer analytisch formulierten Zustandsgleichung, in erster Linie wohl der van der Waalsschen, bedienen.

Im ersteren Falle wird man das p-v-Diagramm graphisch zu integrieren haben, im letzteren Falle wird die Geichung

$$\varepsilon = 4{\cdot}57\, T \cdot \log^{10} \frac{0{\cdot}2785\, T}{p_x (v - b)} - \frac{1083\, a}{v} + \frac{1{\cdot}985\, T}{\frac{v}{b} - 1}, \quad \text{wo } v = \frac{M}{22\,411 \cdot \delta}$$

ist, herangezogen[1]).

[1]) Rechnet man mit den p-v-Diagrammen Amagats, die erst bei $p = 50$ Atm. beginnen, und wendet für die ersten 50 Atm. die Zustandsgleichung des van der Waals

In beiden Fällen wird man die erhaltenen Wertepaare in Tabellen zusammenfassen, z. B.:

Tabelle 1.

C_2H_4. $T = 293$. $p_x = 32{\cdot}4$ cm Hg[2])

δ mg/cmm	0·538	0·508	0·484	0·446	0·352	0·099	0·045	0·010	0·005
ε cal.	4020	3630	3355	3070	2735	2590	2395	1675	1305

C. Die Funktion $\delta = \left[h(\varphi)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ **und das Integral** $\int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_m} \delta \cdot d\varphi$.

Wie im prinzipiellen Gang der Rechnung bereits dargetan, erhält man die Funktion $\delta = \left[h(\varphi)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ aus den Funktionen $\varepsilon = f(\varphi)$ und $\varepsilon = \left[g(\delta)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ durch Elimination von ε. Das erfolgt bei der graphischen Methode so, dass man zu jedem Werte δ den zugehörigen Wert von ε aus den ε-δ-Tabellen aufsucht und zu jedem so erhaltenen Wert von ε das zugehörige Adsorptionsvolumen φ aus dem ε-φ-Diagramm ermittelt. Die so erhaltenen koordinierten Werte von δ und φ bilden ein δ-φ-Diagramm, welches einen, der Gestalt der Kurve $\varepsilon = \left[g(\delta)\right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ sehr ähnlichen Habitus zeigt, was vom monotonen Verlauf der $\varepsilon = f(\varphi)$ Kurve herrührt.

Die graphische Auswertung des Integrals

$$\int_{\varphi=0}^{\varphi=\varphi_m} \delta \cdot d\varphi$$

(mittels Planimeter oder dgl.) führt, als Endresultat der ganzen Berechnung, zum gesuchten Wert der adsorbierten Menge.

---

an, so hat man dessen Konstante a so zu korrigieren, dass sich aus der Gleichung

$$a = v^2 \left(\frac{T}{273\,(v-b)} - p\right),$$

bei Einsetzung des gemessenen Wertes von v tatsächlich $p = 50$ Atm. ergibt. Tut man das nicht, so begeht man bei der Berechnung von ε einen Fehler bis 200 cal.

[2]) Ist bei einem Drucke p_x der Wert von ε für eine Dichte δ einmal bestimmt, dann kann man das, zur selben Dichte gehörige Adsorptionspotential bei einem Drucke p'_x derselben Temperatur durch Addition von

$$\Delta\varepsilon = RT \ln \frac{p'_x}{p_x}$$

erhalten.

III. Diskussion des Versuchsmaterials.

Auswahl.

Die vorliegende Arbeit umfasst das gesamte, mir bekannte, neuere Versuchsmaterial über Gasadsorption, soweit die Messungsreihe über mehr als eine (nicht lineare) Isotherme erstreckt wurde. Namentlich wurden aufgenommen die Messungen von Homfray[1]) über Adsorption von CO_2, C_2H_4, CO, CH_4, N_2 und Ar, sowie die Bestimmungen von Titoff[2]) über Adsorption von CO_2, N_2 und NH_3 und von Richardson[3]) über Adsorption von CO_2 und NH_3, — sämtlich an Holzkohle (Kokosnusskohle). Ausserdem wurden bearbeitet die Messungen von Patrick[4]) über Adsorption von CO_2, SO_2 und NH_3 an SiO_2-Gelen. Zwar liegen diese, streng genommen, ausserhalb des Rahmens der untersuchten Theorie, die ja nur für feste Adsorbentien Geltung beansprucht, — doch sollte hiermit der Versuch gemacht werden, die Theorie auch auf (nichtquellbare) Gele zu übertragen.

Die älteren, ziemlich mangelhaften Angaben von Chappuis[5]) und Travers[6]) über Adsorption von Cl_3CH, NH_3 und CO_2 an Kohle und Meerschaum wurden übergangen, weil sie durch die verfeinerten Neubestimmungen obiger Autoren als überholt zu betrachten sind.

Die Adsorption der Kohlensäure an Kohle und Diskussion der Versuchsfehler.

Für jede Folgerung, die aus dem Vergleich der zu berechnenden Werte mit den Versuchsergebnissen gezogen werden soll, ist die Bewertung der Versuchsfehler entscheidend. Es ist daher für unsere Zwecke sehr wichtig, dieselben sachgemäss zu beurteilen.

Die Bewertung unregelmässiger Versuchsfehler bietet Schwierigkeiten nur im Falle, dass die fragliche Messungsreihe nur spärliche Daten enthält: anderenfalls äussern sich solche Fehler durch leicht erkennbare unregelmässige Abweichungen von der Theorie.

Hiergegen lassen sich systematische Versuchsfehler nur auf-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, (129) 1910.

[2]) Loc. cit.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1828—48 (1917).

[4]) Die Aufnahme von Gasen durch das Gel der Kieselsäure, Dissertation Göttingen 1914.

[5]) Wied. Ann. **8**, 1 (1879); **12**, 161 (1881) und **19**, 21 (1883).

[6]) Proc. Roy. Soc. **78 A**, 9 (1906).

decken durch Wiederholung der Messungen mit variierten Messmethoden und es ist daher ein glücklicher Zufall, dass uns für die Adsorp-

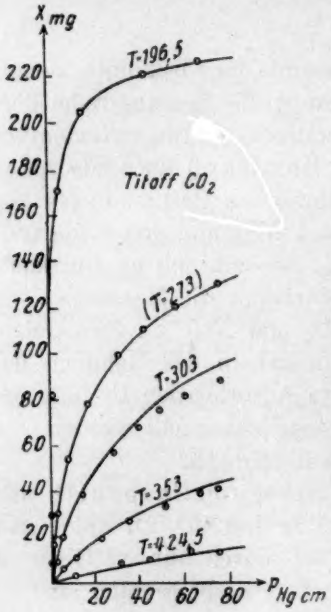


Fig. 2.

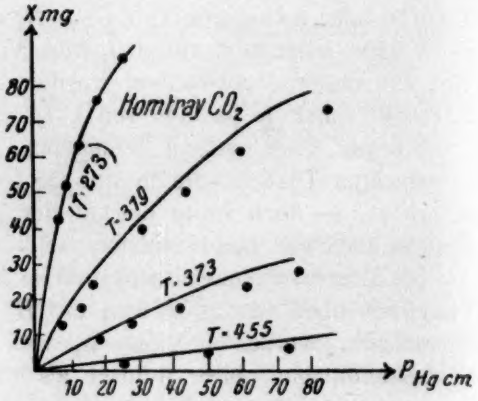


Fig. 3.

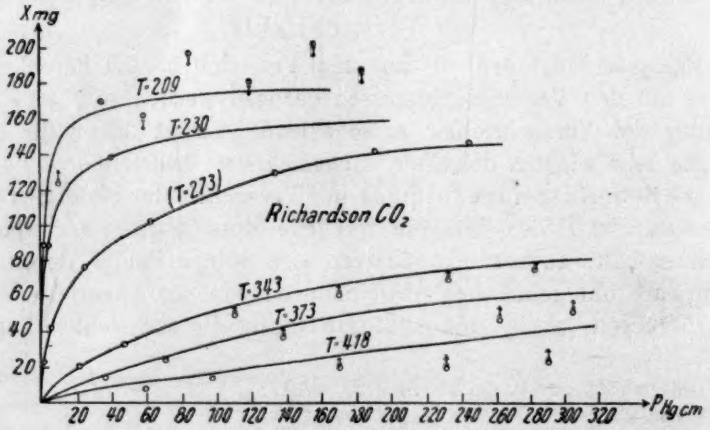


Fig. 4.

tion von Kohlensäure an Holzkohle im nämlichen Messbereiche Bestimmungen sowohl von Titoff, wie Homfray und Richardson

vorliegen und zwar hierbei die Messungen des ersten Autors einerseits und der beiden letzteren andererseits nach merklich verschiedenen Methoden ausgeführt wurden.

Um bei Vergleich und Beurteilung dieser Messreihen auch den Standpunkt der Theorie gelten lassen zu können, schicken wir das Ergebnis der Durchrechnung voraus:

Die angemerkten Punkte in den Kurvenbildern Fig. 2, 3 und 4 stellen die gemessenen Werte dar, die berechneten sind die ausgezogenen Kurven; die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten die dargestellten Zahlen. Zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ dienten in jedem Falle die Isothermen $T = 273$, deren Werte dementsprechend in Klammern angeführt sind. Als Zustandsdiagramm dienten die Amagatschen p-v-Tabellen, nur unterhalb der kritischen Temperatur wurde bei Berechnung der „Dampfkorrektion“[1]) und oberhalb derselben bei Be-

Tabelle 2.

Titoff — CO_2.

Zustandsgleichung: Amagat.

ε cal.	6260	4920	4380	3705	2950	2050	1060	0
φ cmm	0	5	10	25	50	100	150	183

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%	T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
196·5	0·03	30·2[2])	48·1	+ 60	303	0·13	1·0	1·2	+ 20
	0·18	82·2	87·2	+ 7		5·07	20·4	22·0	+ 8
	4·13	171	171	0		28·3	57·1	63·2	+ 11
	16·86	206	206	0		62·2	81·8	92·4	+ 13
	48·31	221	221	0					
	69·10	226	226	0	353	0·43	0·56	0·60	+ 7
						12·1	11·5	12·3	+ 7
273[3])	0·05	1·6	[1·6]	—		35·6	25·8	27·6	+ 7
	1·09	16·8	[16·8]	—		74·0	41·3	44·3	+ 7
	8·30	54·9	[54·9]	—					
	31·6	99·3	[99·3]	—	424·5	1·61	0·29	0·26	— 10
	58·9	121	[121]	—		10·5	2·16	2·05	— 5
	75·5	130	[130]	—		31·9	6·23	5·9	— 5
						74·8	14·7	14·0	— 5

[1]) S. oben S. 633, Absatz 1.

[2]) Auf grobem Versuchsfehler beruhender, herausfallender Wert.

[3]) Die zur Temperatur 273 gehörige Isotherme diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

Tabelle 3.

Homfray — CO_2.

Zustandsgleichung: Amagat.

ε cal.	6100	5300	4470	3860	3420	2500	2390	0
φ cmm.	0	2·56	7·22	15·6	25·1	78	93	189

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
273[1]	6·0	41·4	[41·4]	—
	12·3	62·9	[62·9]	—
	24·2	87·6	[87·6]	—
319	7·0	12·65	16	+ 26
	12·1	18·1	23	+ 27
	15·1	24·6	27	+ 11
	30·5	40·3	43·5	+ 8
	43·6	50·0	55·0	+ 10
	59·7	60·7	67·2	+ 11
	84·2	72·5	80	+ 10
373	6·1	3·2	3·7	+ 16
	18·8	8·8	10·5	+ 19
	42·1	17·4	20·4	+ 17
	76·7	28·0	33·6	+ 20
455[2]	25·1	2·6	2·8	+ 8
	48·8	4·9	5·5	+ 12
	73·6	7·1	8·3	+ 17

rechnung der Funktion $\varepsilon = \left[g(\delta) \right]_{\substack{p_x = \text{konst.} \\ T = \text{konst.}}}$ bis zu Drucken von 50 Atmosphären[3]) die van der Waals sche Zustandsgleichung gebraucht. Auch mussten bei Berechnung der „Kompressibilitätskorrektion“[4]) die Werte von Amagat nach höheren Drucken extrapoliert werden. Die Unsicherheit der Berechnung kann bei Abschätzung aller dieser Umstände, sowie der Unsicherheit aller gebrauchten Dampfdruckdaten[5]) auf etwa $\pm$ 4% der berechneten Werte geschätzt werden. Etwaige

[1]) Die zur Temperatur 273 gehörige Isotherme diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[2]) Die Versuchsfehler äussern sich in der Krümmung dieser Isotherme; sie müsste zufolge ihrer hohen Temperatur bereits fast linear sein.

[3]) S. oben Anmerkung auf S. 637.

[4]) S. oben S. 633, Absatz 2.

[5]) Sämtliche gebrauchte Zustandsdaten sind den neuesten Angaben der physik chem. Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen.

Tabelle 4.

Richardson — CO_2.

Zustandsgleichung: Amagat.

ε cal.	5700	3730	2510	1685	1225	0
φ cmm.	0	18	69	108	125	154

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
209	1·3	84·7	99	+17
	10·0	124	150	+21
	34·8	170	164	− 4
	82·9	198	174	−12
	153	206	177	−14
230	0·6	42·1	22·7	−46
	3·2	84·2	81·0	− 4
	16·6	122	123	+ 1
	56	163	145	−11
	118	182	154	−15
	182	190	161	−15
273[1])	2·4	22·6	[22·6]	−
	5·4	42·0	[42·0]	−
	22·6	81·7	[81·7]	−
	62·6	111	[111]	−
	136	132	[132]	−
	245	149·5	[149·5]	−
343	21·7	18·2	18·2	0
	45·8	31·8	33·8	+ 6
	109	51·3	57·6	+12
	168	61·7	69	+12
	234	69·5	77	+11
	281	76·5	82	+ 7
373	36·8	14·6	15·7	+ 7
	69·3	24·3	26·4	+ 8
	139	[illegible]·4	42·5	+14
	262	48·6	60	+23
	305	54·0	63	+17
418	59·2	7·92	11·2	+42
	97·1	13·6	17·9	+32
	169	20·9	27	+30
	229	21·9	36	+64
	290	24·6	43·8	+78

[1]) Die zur Temperatur 273 gehörige Isotherme diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

Abweichungen dieses Ursprunges werden natürlich entlang einer berechneten Isotherme systematischer Natur sein.

Die Kurven und Tabellen zeigen nun folgendes. Bei Titoff überschreiten die systematischen Abweichungen nur bei der Isotherme $T = 303$ ein wenig die Unsicherheit der Berechnung. Dieselben betragen hier im Durchschnitte $+13\%$. Diese Abweichung erscheint belanglos, da sie selbst, wenn sie grösser wäre, nicht von prinzipieller Natur sein könnte, weil sie sich nur bei einer einzigen Isotherme in der Mitte des ganzen Kurvenbildes zeigt. Die an einer Stelle ($T = 196{\cdot}5$, $p_x = 0{\cdot}03$ cm Hg) vorkommende unregelmässige Abweichung ist zwar bedeutend, doch kommt es häufig vor, dass einzelne

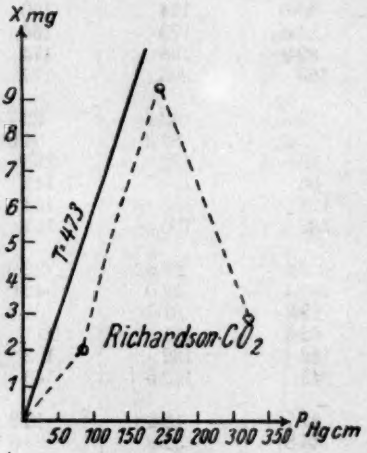


Fig. 5.

Werte ganz herausfallen, wie z. B. die gebrochene Linie auf Fig. 5 zeigt, die die Werte der Kohlensäure-Isotherme $T = 473$ von Richardson verbinden. Ähnliche Beispiele werden sich noch weiter unten geben.

Die über den Bereich von $T = 196{\cdot}5$ bis $T = 424{\cdot}5$ ausgedehnten Messungen von Titoff führen also zum Schlusse, dass die Erscheinung der Adsorption von Kohlensäure an Kohle sich merklich mit der Polányischen Theorie deckt.

Ein etwas anderes Bild zeigen die Messreihen von Homfray und namentlich von Richardson. Es zeigen sich hier mehr oder weniger ausgedehnte Abweichungen systematischer Natur, die die Unsicherheit der Berechnung merklich übersteigen: es fallen nämlich die adsor-

bierten Mengen bei steigender Temperatur durchwegs schneller ab, als die Theorie es erfordert.

Es frägt sich, ob wir es hier nicht mit einer Abweichung prinzipieller Natur zu tun haben? Zur Entscheidung dieser Frage mögen folgende Gesichtspunkte dienen:

1. Es erscheint nicht annehmbar, dass die Erscheinung der Kohlensäureadsorption an Kohle, welche wir nach Titoff den Forderungen der untersuchten Theorie völlig entsprechend gefunden haben, nun bei Versuchen anderer Autoren von prinzipiell abweichender Natur angenommen werden soll;

2. bei Homfray ist eine Abweichung eigentlich nur zwischen den

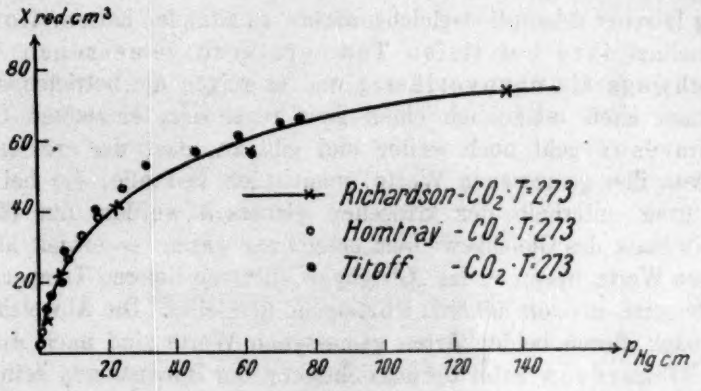


Fig. 6.

engen Temperaturgrenzen der Isothermen $T = 273$ und $T = 319$ vorhanden: der Unterschied zwischen berechneten und gefundenen Werten ist bei $T = 319$, $T = 373$ und $T = 455$ ungefähr derselbe (nämlich bzw. 15%, 18% und 12%), so dass sich also zwischen diesen weit auseinanderliegenden Isothermen eine sehr gute Übereinstimmung zeigt;

3. die Messungen von Homfray und Richardson bieten durchaus keine Anhaltspunkte dafür, dass die Adsorption hier eine prinzipiell andersartige Erscheinung war, als bei Titoff. Im Gegenteil zeigt der Vergleich der absoluten Werte, namentlich der Isothermen $T = 273$ (Fig. 6) die schlagende Tatsache, dass diese bis auf wenige Prozente zusammenfallen.

Die Messungen der drei Autoren sind also an so ähnlichem Ma-

terial ausgeführt worden, dass sie geradezu als wechselseitige Kontrollversuche zu betrachten sind, wogegen eine prinzipielle Verschiedenheit völlig ausgeschlossen erscheint.

4. Den Abweichungen zwischen Titoff einerseits und Homfray und Richardson andererseits entspricht eine abweichende Versuchsanordnung. Bei Titoff wurde das Gleichgewicht bei konstant behaltener Temperatur durch Zugabe frischer Gasmengen entlang der Isothermen verschoben; bei den Messungsreihen von Homfray und Richardson wurde dagegen die Gasmenge beibehalten und die Temperatur verschoben.

Es zeigt sich nun, dass die beiden letzten Autoren — sei es, dass es an der angewendeten Methode, oder bloss an ihrer Handhabung gelegen sein mag, — wiederholter Weise mit der bekannten Erscheinung falscher Adsorptionsgleichgewichte zu kämpfen hatten: Homfray bezeichnet ihre bei tiefen Temperaturen gemessenen Werte durchwegs als unzuverlässig und es zeigen die betreffenden Isothermen auch tatsächlich einen ganz regellosen, entstellten Gang[1]). Richardson geht noch weiter und gibt zu, dass der grössere Teil der von ihm gemessenen Werte (namentlich fast alle, die bei Temperaturen unterhalb der kritischen gemessen wurden) nur von der einen Seite des Gleichgewichtes erreichbar waren: er erhielt nämlich andere Werte, wenn er das „Gleichgewicht" von tieferen Temperaturen ansteigend, als von höheren absteigend herstellte. Die Abweichungen der nach diesen beiden Arten gemessenen Werte sind nach Angaben von Richardson unter Berücksichtigung der Dimensionen seiner Apparate usw. auf 30% einzuschätzen.

Derartige systematische Fehler reichen natürlich aus, um die Abweichungen, die sich den Titoffschen Messungen und zugleich den Forderungen der Theorie gegenüber zeigen, zu erklären.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden: die Bestätigung der untersuchten Theorie durch die Titoffschen Messungen verliert durch die Abweichungen, die sich in geringerem (gerade nur merklichen) Masse bei Homfray und in weit höherem Masse bei Richardson zeigen, nicht an Beweiskraft. Es ergibt sich im Gegenteil, dass die Messungen der letztgenannten Autoren mehr oder weniger durch Messungsfehler getrübt sind.

Wir werden also im Nachfolgenden uns stets dieser systematischen Fehler bewusst bleiben und namentlich damit rechnen, dass ein Auf-

[1]) S. Homfray, loc. cit. S. 155, 156; s. ferner Fig. 12. u. Tab. 10, Isotherme $T = 83$.

treten dieser Erscheinungen einen Temperaturgang der Adsorptionsisothermen bedingt, der in einem Intervall von 150—250° auf 20 bis 40% ansteigen kann.

Weitere entscheidende Belege für obiges Urteil liefert auch der nächste Abschnitt.

Stickstoff an Kohle nach Titoff und nach Homfray, — Äthylen an Kohle nach Homfray.

Auch die Stickstoff- und die Äthylen-Isothermen wurden auf Grund der Amagatschen p-v-Diagramme berechnet. Die Unsicherheit der Berechnung ist also nicht grösser als für die Kohlensäure-Isothermen.

Wir sehen hier (s. Fig. 7, 8 und 9; Tabelle 5, 6 und 7) dasselbe Bild vor uns, das wir bei den Kohlensäure-Isothermen beobachtet

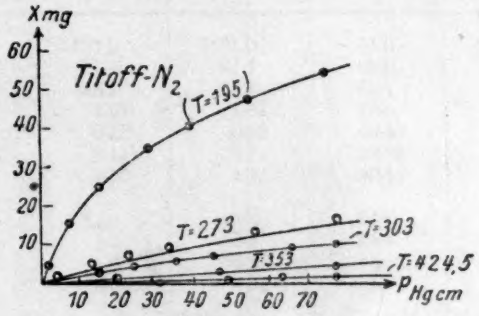


Fig. 7.

haben und werden in unseren dort gezogenen Schlüssen nochmals bestätigt. Die Abweichungen von der Theorie sind bei Titoff im breiten Intervall von $T = 195$ bis $T = 424{\cdot}5$ überall sehr gering und von einem Temperaturgang der Isothermen ist dabei überhaupt nichts zu merken. Von den zwei merklich abweichenden Isothermen ($T = 273$ und $T = 424{\cdot}5$) zeigt nämlich die eine etwas zu hohe, die andere im Gegenteil etwas zu niedrige Werte. — Übrigens kennzeichnet sich die Isotherme $T = 424{\cdot}5$ schon durch ihre gekrümmte Form als durch Versuchsfehler entstellt. Es verläuft nämlich sonst erfahrungsgemäss bei Temperaturen, welche das doppelte der kritischen übersteigen, jede Gasadsorptionsisotherme (bis zu Drucken von ca. 1 Atm.) merklich linear, — wie es eben auch die Theorie fordert[1]). Die Krümmung

[1]) S. Eucken, Verh. d. D. Physik. Ges. **16**, 345, 348 (1914) und Polányi ebenda **18**, 55 (1916), Kap. 7.

und damit die ganze Abweichung beruhen also bloss auf Versuchsfehlern.

Gegenüber diesen fast unmerklichen, unregelmässigen Abweichungen bei Titoff zeigt sich bei Homfray wieder ein entschiedener

Tabelle 5.

Titoff — N_2.

Zustandsgleichung: Amagat.

ε cal.	4460	3850	3640	2990	2450	2060	1000	0
φ cmm	0	1·58	3·08	14·4	39·7	68·2	120	145

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
194[1])	0·15	0·1815	[0·1815]	—
	0·46	1·12	[1·12]	—
	1·25	4·34	[4·34]	—
	6·64	15·1	[15·1]	—
	14·95	25·0	[25·0]	—
	38·84	41·8	[41·8]	—
	74·06	54·4	[54·4]	—
273	0·43	0·14	0·12	− 14
	3·93	1·23	1·1	− 11
	22·94	6·36	5·7	− 10
	77·46	16·3	15·0	− 8
303	0·86	0·103	0·1	− 3
	6·45	0·958	0·92	− 4
	23·96	3·48	3·40	− 2
	45·54	6·20	6·11	− 1
	75·23	9·37	9·70	+ 4
353	1·14	0·056	0·065	+ 15
	2·66	0·144	0·15	+ 4
	9·18	0·541	0·52	− 4
	19·89	1·126	1·13	0
	47·09	2·50	2·67	+ 7
	77·01	3·98	4·37	+ 10
424·5[2])	1·89	0·0464	0·045	− 3
	8·34	0·177	0·20	+ 12
	19·44	0·396	0·47	+ 18
	49·42	0·968	1·18	+ 22
	77·07	1·466	1·84	+ 25

[1]) Die zur Temperatur 194 gehörige Isotherme diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[2]) Die fehlerhafte Abweichung von der Linearität bedingt eine, mit dem Druck steigende Diskrepanz.

Tabelle 6.

Homfray — N_2.

Zustandsgleichung: Amagat.

ε cal.	4320	3775	3170	2620	2000	0
φ cmm	0	5	15	30	70	171

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
83[1]	1·3	69·0	114	+ 65
	3·3	106	119	+ 12
	34·3	119	129	+ 8
195[2]	1·4	6·65	[12·6]	—
	4·6	18·9	[20·2]	—
	13·5	31·1	[31·1]	—
	25·3	42·8	[40·2]	—
	51·8	53·7	[53·7]	—
273	7·2	2·01	2·2	+ 10
	17·3	4·75	5·1	+ 7
	22·9	5·77	6·8	+ 18
	31·2	7·82	9·3	+ 19
	51·0	11·3	14·1	+ 25
	82·5	15·6	21·8	+ 40
373	34·7	1·05[3]	2·04	+ 94
	79·3	2·62[3]	4·15	+ 58

Temperaturgang, und zwar weicht die Isotherme $T = 373$ von der Isotherme $T = 195$ um 60 bzw. 94% ab, wogegen dieselben beiden Kurven bei Titoff scharf übereinstimmen. Es handelt sich offenbar um dieselben Fehler, die wir bei der Kohlensäure bereits diskutiert haben[4]).

Die bei $T = 83$ gemessenen Werte von Homfray sind, laut Angabe der Autorin, bloss orientierende Werte, daher die Abweichungen.

---

[1]) Die Messungen bei $T = 83$ sind nach Bemerkung der Autorin: bloss orientierende Werte.

[2]) Die zu $T = 195$ gehörige Isotherme diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[3]) Die Versuchsfehler äussern sich in den Abweichungen von der Linearität.

[4]) Ausserdem ist die Kurve $T = 373$ durch unsystematische Fehler stark entstellt, wie an ihrer, vom linearen Verlauf stark abweichenden Form zu merken ist.

Tabelle 7.

Homfray — C_2H_4.

Zustandsgleichung: Amagat.

ε cal.	7100	4440	3715	3025	2550	1500	0
φ cmm	0	31	61·2	92	113·5	151	192

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
273	7·0	50·0	47·5	− 5
	16·8	63·2	60·7	− 4
	61·6	81·6	78·6	− 4
293[1]	1·5	17·7	[17·7]	−
	7·9	38·6	[38·6]	−
	22·0	53·8	[53·8]	−
	68·5	69·9	[69·9]	−
373	3·4	4·1	4·4	+ 7
	15·2	13·2	14·0	+ 6
	32·4	20·6	20·9	+ 2
	44·8	25·0	26	+ 4
	66·8	30·2	32	+ 6
455	22·0	3·63	4·48	+ 23
	47·5	7·12	8·1	+ 14
	84·1	11·1	16·0	+ 44

Kohlenoxyd, Methan und Argon an Kohle nach Homfray.

Diese Gase wurden mit Hilfe der van der Waals schen Zustandsgleichung bearbeitet, da ausgedehnte Druckdichtebestimmungen fehlen. Da aber bekanntlich diese Zustandsgleichung, bei Benützung der sich aus den kritischen Daten ergebenden Konstanten, bei hohen Drucken zu kleine Dichten liefert, habe ich ihre Konstanten derart abgeändert, dass sich hinlängliche Übereinstimmung mit gemessenen Flüssigkeitsdichten ergebe. Dies geschah, indem ich für die Konstante b das Flüssigkeitsvolumen beim absoluten Nullpunkt einsetzte, — welch letzteres durch direkte Extrapolation oder nach der Regel von Cailletet und Mathias berechnet wurde. Immerhin wird die Unsicherheit der Berechnung bei diesen Stoffen merklich erhöht sein und kann auf ± 10% geschätzt werden, wobei allerdings die Fehler, die durch die

[1] Die zu $T = 293$ gehörige Isotherme diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

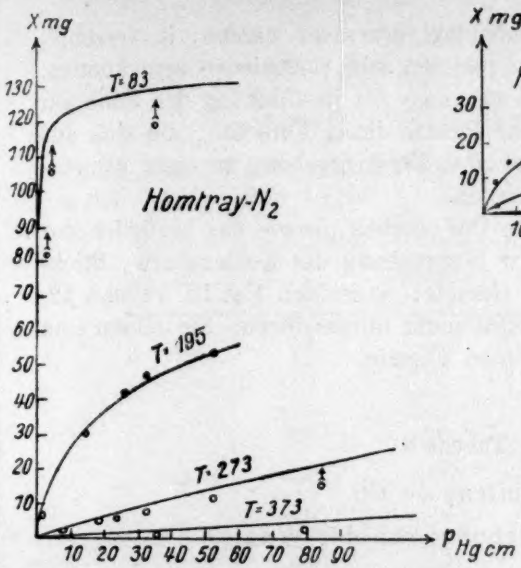


Fig. 8.

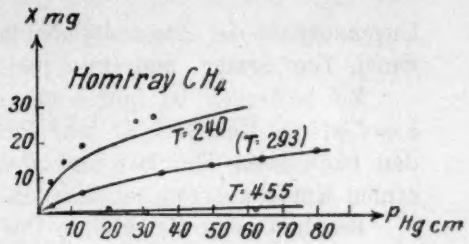


Fig. 11.

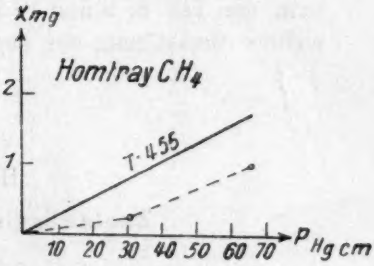


Fig. 11a.

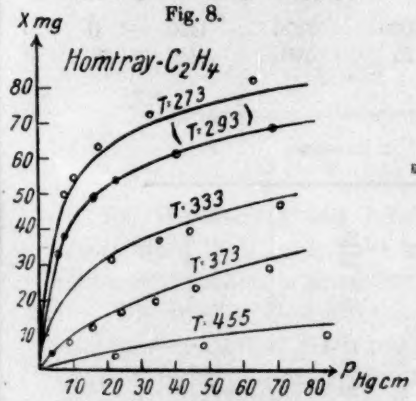


Fig. 9.

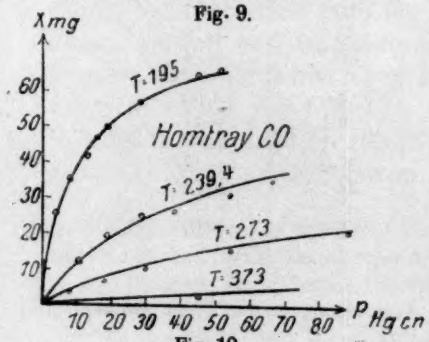


Fig. 10.

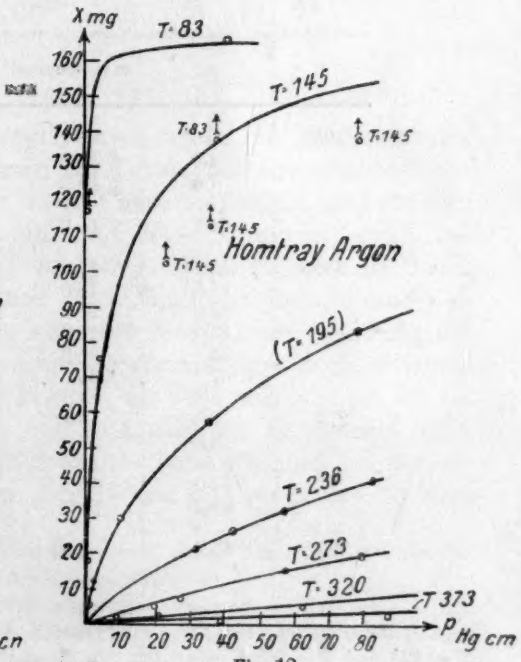


Fig. 12.

Ungenauigkeit der Zustandsgleichung verursacht werden, in verschiedenen Temperatur- und Druckgebieten sehr verschieden sein können.

Zu bemerken ist hier noch, dass bei Bestimmung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ des Kohlenoxyds jene Punkte dieser Funktion, die sich aus den Isothermen $T = 195$ und $T = 239{\cdot}4$ ergeben, zu einer gemeinsamen Kurve ausgeglichen wurden.

Beachtet man die erhöhte Unsicherheit, sowie das bezüglich der Versuchsfehler gelegentlich der Besprechung der Kohlensäure-, Stickstoff- und Äthylen-Messungen Gesagte, so ist den Fig. 10, 11 und 12, bzw. den Tab. 8, 9 und 10 nichts mehr hinzuzufügen. Sie bilden eine weitere Bestätigung der geprüften Theorie.

Tabelle 8.

Homfray — *CO*.

Zustandsgleichung: van der Waals.

ε cal.	4840	4100	3650	3035	2210	1450	0
φ cmm	0	5	10	25	100	150	181

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
195[1]	0·6	8·2	7·8	− 5
	4·0	25·8	24	− 8
	7·5	34·9	34	− 3
	14·8	46·1	46	− 1
	44·2	65·6	65	− 1
239·4[1]	10·1	11·35	11·4	0
	18·8	18·6	18	− 4
	32·0	25·7	26	− 1
	43·0	27·9	30	+ 7
	54	31·6	33	+ 5
	67	35	36	+ 4
273	7·3	3·1	4·0	+ 30
	18·0	6·9	8·1	+ 17
	30·4	10·4	11·1	+ 7
	54·0	15·9	17·0	+ 7
	88·2	21·9	22	+ 2
373	45·3	1·90	2	+ 10

[1]) Die Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$ wurde durch Ausgleichung der von den Isothermen $T = 195$ und $T = 239{\cdot}4$ gelieferten Punkte erhalten.

Tabelle 9.

Homfray — CH_4.

Zustandsgleichung: van der Waals[1]).

ε cal.	5230	4840	4165	3600	3230	3100	2600	0
φ cmm	0	2·2	8·6	15	31	35·4	65	179

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
240	3·6	9·11	8·0	−12
	7·6	14·2	11·8	−17
	13·2	19·0	15·0	−21
	17·0	26·0	21	−21
	33·0	28·1	23	−20
293[2])	4·0	1·94	[1·94]	—
	12·7	5·15	[5·15]	—
	35·5	10·7	[10·7]	—
	49·7	13·1	[13·1]	—
	64·0	15·2	[15·2]	—
	79·5	17·3	[17·3]	—
455	31·3	0·26	0·85	+230[3])
	62·6	0·96	1·63	+70

Ammoniak an Kohle nach Titoff und Richardson.

Bei Berechnung von Adsorptionsmessungen, mit Ammoniak als adsorbierten Stoff, empfindet man das Fehlen von Druckdichte-Beobachtungen noch unangenehmer, als bei anderen Stoffen, weil die van der Waals sche Zustandsgleichung auf diesen, nach mehreren Anzeichen assoziierten Stoff, noch weniger passt als auf normale Stoffe. Mangels einer, dieser Assoziation Rechnung tragenden Zustandsgleichung, habe ich mich doch der van der Waals schen Gleichung bedienen müssen, und war darum von vornherein einer noch grösseren Ungenauigkeit der Berechnung bewusst, als jene, mit welcher ich bei der Bearbeitung der CO, CH_4 und Ar-Isothermen zu rechnen hatte. Wie bei diesen letzteren Isothermen, — habe ich auch bei Berechnung der Ammoniakisothermen Titoffs und Richardsons die Kon-

[1]) Die van der Waals schen Konstanten wurden aus den kritischen Daten berechnet, da die Flüssigkeitsdichte des Methans unbekannt ist.

[2]) Die Werte der Isotherme, $T = 293$, dienten zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[3]) Die gemessene Isotherme weicht stark von der Linearität ab, wie dies auch Fig. 11a in vergrössertem Massstabe darstellt.

Tabelle 10.

Homfray — *Argon.*

Zustandsgleichung: van der Waals.

ε cal.	4100	3825	3400	3020	2630	1615	0
φ cmm	0	0·75	3·6	8·6	18	77	116

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
83[1]	1·7	118	160	+ 36
	37·9	138	162	+ 17
	41·0	166	165	− 1
145	0·4	6·8	26	+280
	0·6	9·1	33	+260
	1·3	18	46	+155
	3·6	75	73	− 3
	22·8	103	125	+ 21
	79·0	137	153	+ 12
195[2]	0·5	2·7	[2·7]	—
	1·5	6·0	[6·0]	—
	3·15	12·0	[12·0]	—
	11·0	30	[30]	—
	35·5	57	[57]	—
	77·0	84	[84]	—
236	30·96	21·3	21	− 1
	41·70	25·7	26	+ 2
	56·84	30·7	32	+ 5
	81·50	39·5	41	+ 4
273	8·16	2·43	2·1	−12
	19·70	5·68	5·6	− 1
	26·60	7·66	7·5	− 2
	58·00	14·4	15·0	+ 4
	79·70	18·7	20	+ 5
320	20·32	1·86	1·9	+ 2
	62·50	6·01	5·9	− 2
351	29·16	1·44	1·7	+16
	72·24	3·76	4·2	+13
	86·80	4·63	5·4	+17
373[3]	39·40	1·14	1·6	+40
	86·50	2·96	3·5	+20

[1] Die bei dieser Temperatur gemessenen Werte sind nach Angabe der Autorin bloss orientierender Natur.

[2] Diese Isotherme diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[3] Die Versuchsfehler äussern sich in der Abweichung von der Linearität.

stanten a und b der Waals schen Gleichung abgeändert[1]), — um zumindest unterhalb der kritischen Temperatur einige Übereinstimmung der durch diese Gleichung gelieferten Werte mit den spärlichen beobachteten Zustandsdaten zu erlangen.

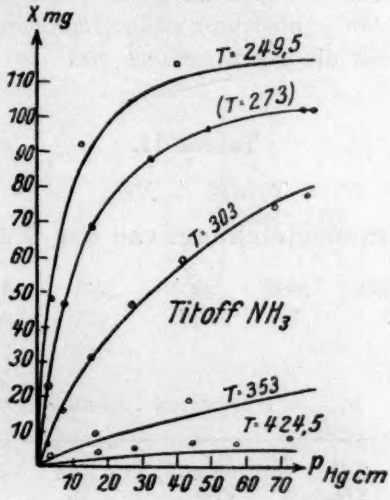


Fig. 13.

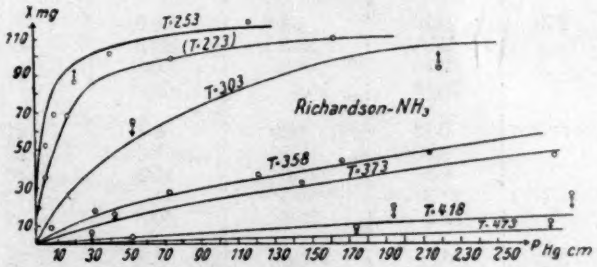


Fig. 14.

Diesen Unsicherheiten, vielleicht aber auch anderen Umständen zufolge nimmt Ammoniak gewissermassen eine Sonderstellung ein. Zwar zeigt ein Blick auf die Fig. 13 und 14, dass die Theorie auch hier die Messungen im grossen und ganzen gut wiedergibt, doch zeigen die Tab. 11 und 12 an vielen Stellen ungewöhnlich starke Abweichungen, die auch nicht aller Regelmässigkeit entbehren.

[1]) S. oben bei Besprechung der CO-, CH_4- und Ar-Isothermen.

Der grösste Teil dieser Regelmässigkeiten verschwindet allerdings bei Vergleich der Werte der beiden Autoren: namentlich sind alle Abweichungen unterhalb der kritischen Temperatur ($T = 404°$) bei den beiden Autoren durchaus verschiedenartig, — nur oberhalb dieser zeigt sich die gleiche Tendenz zu grösseren Werten als es die Theorie erfordert. Sollte eine ausgedehntere Neubestimmung den Erweis erbringen, dass diese Abweichung reell ist, so dürfte es sich

Tabelle 11.

Titoff — NH_3.

Zustandsgleichung: van der Waals.

ε cal.	7180	5280	3880	3200	2400	1755	1240	0
φ cmm	0	3	8	17	40	90	130	179

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
249·5	0·25	6·32	13·4	+112
	2·66	47·8	52	+ 8
	38·9	115	111	− 4
	79·1	119	117	− 2
273[1])	0·26	4·2	[4·2]	—
	2·91	23·2	[23·2]	—
	7·75	46·3	[46·3]	—
	76·45	102	[102]	—
303	0·12	1·99	2·4	+21
	2·05	6·55	7·0	+23
	6·20	15·0	15·2	+13
	26·9	45·5	44	+ 3
	78·5	78·3	80	+ 2
353	0·06	0·53	0·6	+13
	2·78	2·9	2·8	− 3
	17·2	8·9	7·2	−20
	43·1	18·2	14·5	−20
	76·3	29·2	23	−22
424·5	17·7	3·08	1·8	−42
	28·6	4·24	2·4	−43
	43·3	5·58	3·2	−43
	57·7	6·86	3·9	−43
	72·2	8·10	4·5	−45

[1]) Die Werte der Isotherme $T = 273$ dienten zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

Tabelle 12.

Richardson — NH_3.

Zustandsgleichung: van der Waals.

ε cal.	4800	3455	2790	2040	1530	450	0
φ cmm	0	15·0	30·3	54·9	1065	152	177

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%	T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
253	0·6	19·8	21	+ 6	358	9·6	8·82	5·0	− 43
	3·6	35·3	48	+ 35		32·1	16·25	14·6	− 10
	6·7	52·3	71	+ 36		73·9	26·95	25	− 8
	11·5	69·0	84	+ 22		120·9	36·5	34	− 7
	22·7	86·3	96	+ 15		166·5	43·8	43	− 2
	42·6	101·5	104	+ 3		214·5	50·3	52	+ 3
	117·5	117·5	115	− 2		316·3	58·9	66	+ 12
273[1])	0·5	9·7	[9·7]	—	373	42·8	15·1	12	− 20
	1·7	19·7	[19·7]	—		144·3	31·9	29	− 9
	6·4	35·1	[35·1]	—		280·3	46·4	48	+ 3
	18·9	68·2	[68·2]	—					
	74·1	97·2	[97·2]	—	418	30·9	6·4	1·0	− 8
	160·7	107	[107]	—		195·3	20·0	10·7	− 47
						290·7	25·8	14·5	− 44
303	1·5	9·8	4·9	− 50					
	16·2	34·6	26	− 24	473	52·9	4·18	0·5	− 88
	53·3	65·3	55	− 16		173·1	8·84	4·2	− 53
	219·8	93·8	105	+ 12		279·8	11·85	7·0	− 41

darum handeln, dass ein Molekül des Ammoniakdampfes mit grösserer Kraft vom Adsorbens angezogen wird, als ein Molekül der Ammoniakflüssigkeit — was mit der Assoziation zusammenhängen könnte.

Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Ammoniak an Kieselsäuregelen nach Patrick[2]).

Indem wir die Polányische Theorie auf diese Messungsreihen anwenden, wird von uns die Voraussetzung eingeführt, dass die Art des Vorganges der Adsorption an den sog. irreversiblen (nichtquellbaren) Gelen die gleiche ist, wie sie von Polányi für die Adsorption an festen Adsorbentien dargestellt wird.

[1]) Die Werte der Isotherme $T = 273$ dienten zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[2]) Loc. cit.

Diese Voraussetzung soll sich binnen der Grenzen der (hier ziemlich beträchtlichen) Versuchsfehler nachfolgend befriedigend bewähren[1]).

Zu den Fig. 15, 16 und 17, sowie Tab. 13, 14 und 15 sei angeführt: bezüglich der bei $T = 197{\cdot}5$ gemessenen Adsorptionsisotherme bemerkt Patrick, dass sich das Gleichgewicht nur äusserst träge einstellte, was zur Annahme berechtigt, dass es auch schliesslich nur zu Scheingleichgewichten gekommen sein dürfte. — Eine Orientierung über die Versuchsfehler bieten die Parallelversuche VIII und XI, beide bei $T = 273$ ausgeführt: die Abweichungen erreichen 20—40%.

Tabelle 13.

Patrick — CO_2.

Zustandsgleichung: Amagat.

ε cal.	4400	3700	3290	2580	1800	0
φ cmm	0	2·0	10	25	75	182

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
197·5	0·5	13·3	57·5	+ 330
	7·1	77	160	+ 110
	69·1	251	218	− 13
259	2·7	13·6	11·3	− 16
	21·2	53·4	45·2	− 15
	72·0	102	101	− 1
273[2])	4·0	8·73	[8·73]	—
	11·8	20·6	[20·6]	—
	43·0	51·0	[51·0]	—
273[3])	6·15	10·8	13·2	+ 22
	25·7	29·6	35·1	+ 19
	71·6	56·1	77·5	+ 38
288	8·75	10·8	11·4	+ 6
	23·95	23·8	23·6	− 1
	74·4	54·8	56·0	+ 3
351·2	19·3	3·62	4·0	+ 11
	38·9	12·6	10·5	− 16
	69·6	28·3	17·0	− 40

[1]) Jedenfalls kann diese Anwendung der Theorie insofern nur als eine Näherung betrachtet werden, als die Irreversibilität auf Grund derselben nicht erklärbar erscheint.

[2]) Die Werte dieser Isotherme dienten zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[3]) Parallelversuch, die gemessenen Werte sind auf Fig. 15 nicht dargestellt.

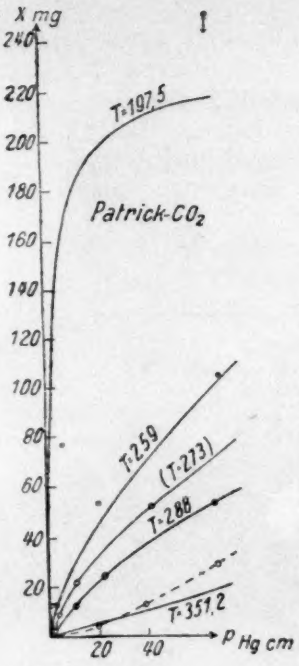


Fig. 15.

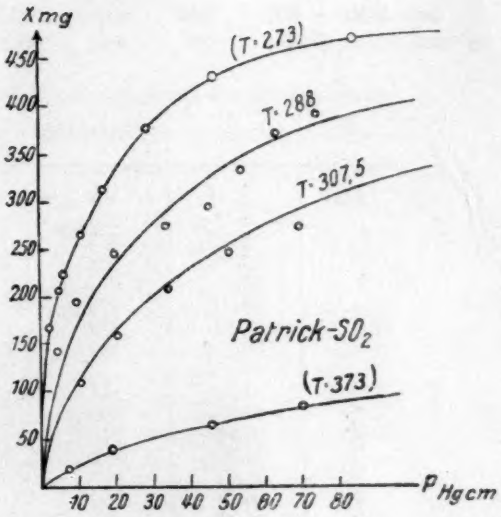


Fig. 16.

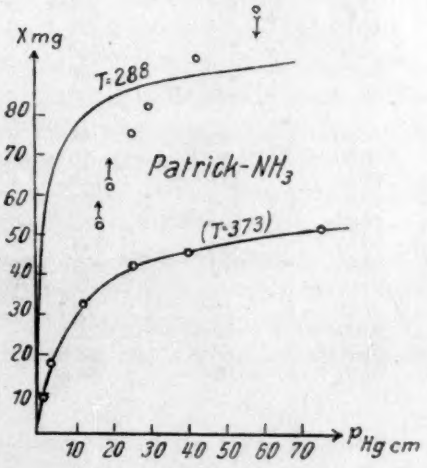


Fig. 17.

Tabelle 14.

Patrick — SO_2.

Zustandsgleichung: van der Waals.

ε cal.	5350	4015	3285	2675	2355	1750	1015	175	0
φ cmm	0	14	28	48	66	120	217	319	330

	T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
	273[1]	2·20	169	[169]	—
		5·15	207	[207]	—
		8·30	223	[223]	—
		13·10	267	[267]	—
		17·50	312	[312]	—
		29·50	376	[376]	—
		47·60	429	[429]	—
		80	457	[457]	—
Versuch XIII a	288[2]	5·10	147	119	− 19
		12·60	206·5	193	− 7
		20·50	245	233	− 5
		34·30	274·5	294	+ 7
		51·50	317	342	+ 8
		60·60	356	363	+ 2
		73·20	387	383	− 1
Versuch XIII b	288[2]	2·90	111	82	− 26
		5·00	141	115	− 18
		10·70	191	175	− 8
		19·40	237	227	− 4
		45·90	295	327	+ 11
		54·80	333	348	+ 5
		64·10	370	366	− 1
		75·15	392	386	− 2
	307,5	2·00	48·3	41	− 15
		5·50	80·2	73	− 9
		11·45	117	119	+ 2
		21·50	158	170	+ 8
		33·82	201	210	+ 4
		50·75	240	253	+ 5
		69·55	276	295	+ 7
	373[1]	7·51	19·7	[19·7]	—
		20·00	39·6	[39·6]	—
		45·51	66·0	[66·0]	—
		70·10	86·5	[86·5]	—

[1] Die aus den Isothermen $T = 273$ und $T = 373$ berechneten ε und φ Punkte ergänzten sich genau zu einer Kurve $\varepsilon = f(\varphi)$.

[2] Parallelversuche.

Tabelle 15.

Patrick — NH_3.

Zustandsgleichung: van der Waals.

ε cal.	8600	6000	5060	4130	3590	3270	2805	0
φ cmm	0	16·5	33·4	63·1	81·7	94	109	178

T	p_x	x beobachtet	x berechnet	Δ%
288	16·50	54·1	83	+53
	19·85	64·3	84	+31
	25·74	77·7	87	+12
	30·22	84·5	88	+ 4
	42·80	97·0	91	− 6
	58·15	109·7	92	−16
373[1]	1·00	8·94	[8·94]	—
	3·55	17·7	[17·7]	—
	12·32	32·8	[32·8]	—
	25·75	41·7	[41·7]	—
	39·52	46·9	[46·9]	—
	75·33	53·5	[53·5]	—

Von Interesse erscheint die Isotherme $T = 351{\cdot}2$. Sie bietet den Fall einer gegen die Achse der adsorbierten Mengen konkaven Isotherme, eine Erscheinung, deren Existenz zuerst von Polányi aus seiner Theorie gefordert wurde[2]). Die gemessene Kurve $T = 351{\cdot}2$ verläuft zwar merklich abweichend, namentlich stärker konkav als es die Rechnung erfordert, — immerhin muss es doch als ein Erfolg der Theorie verzeichnet werden, dass ihre sehr ungewöhnliche Forderung hier mit guter Annäherung erfüllt erscheint. — Das Auftreten dieser Konkavität bei den gemessenen, nicht besonders niedrigen Drucken, ist — wie eine leichte Überlegung zeigt — auf den niedrigen Wert von ε_0 (= 4400 cal.) zurückzuführen.

Die Zahlen und Kurven für Schwefeldioxyd bieten keine Besonderheiten. Seine Ammoniakmessungen bezeichnet Patrick als ganz unzuverlässig — sie wurden nur der Vollständigkeit halber mit berücksichtigt.

[1]) Diente zur Berechnung der Funktion $\varepsilon = f(\varphi)$.

[2]) S. Polányi, loc. cit. Kap. 7.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine neue Rechnungsmethode zur Berechnung der Verteilung des Adsorptionspotentials im Adsorptionsraume entwickelt, welche diese Funktion auch aus Isothermen oberhalb der kritischen Temperatur des adsorbierten Stoffes zu ermitteln gestattet.

2. Unter Anwendung dieser Methode wurde das zur Verfügung stehende Versuchsmaterial, und zwar die Adsorptionsisothermen von Kohlensäure, Stickstoff, Äthylen, Kohlenoxyd, Methan, Argon und Ammoniak an Kohle, sowie die Adsorptionsisothermen von Kohlensäure, Schwefeldioxyd und Ammoniak an Kieselsäuregelen auf Grund der Beobachtungen von Titoff, Homfray, Richardson und Patrick zur Prüfung der Polányischen Theorie herangezogen: dieselbe fand sich dabei merklich bestätigt.

3. Die Polányische Theorie zeigt sich (im Falle des Kieselsäuregeles) auch auf die Adsorption von Gasen (Dämpfen) durch nichtquellbare Gele anwendbar.

Graphische Darstellung chemischer Verbindungen und Reaktionen im Gibbsschen Dreieck.

Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem
(Laboratorium-Direktor E. Beckmann).

Von

Otto Liesche.

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 11. 19.)

Lange Zeit hat das Gibbssche Dreieck[1]) fast ausschliesslich phasentheoretischen Untersuchungen gedient; erst neuerdings mehren sich die Fälle, in denen es mit Erfolg auch auf andere Probleme angewandt wird. Es seien einige Beispiele neuesten Datums genannt: Wa. Ostwald[2]) hat den quantitativen Verlauf der Kohlevergasung im Dreieck graphisch dargestellt und dabei eine klare Übersicht auch über die technisch-ökonomischen Bedingungen der verschiedenen Vergasungsverfahren gewonnen. K. Schreber[3]) trug für die hauptsächlichsten Kohlesorten und andere Brennstoffe die Gewichts- und Atomprozente an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in das Dreieck ein und zeigte die Abhängigkeit der Flammennatur von der Zusammensetzung.

Vor kurzem hat Wa. Ostwald[4]) die Anwendbarkeit des Gibbsschen Dreiecks durch Feststellung der verschiedenen algebraischen

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II 2, S. 984; Findlay, Einführung in die Phasenlehre, Leipzig 1907, S. 146.

[2]) Chemiker-Zeitung **43**, 229 (1919 Nr. 52).

[3]) Technische Rundschau (Wochenschr. d. Berl. Tagebl.) **25**, 151 (1919 Nr. 21).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 251 (1919).

Ausdrücke erweitert, die durch das Dreieck graphisch wiedergegeben werden können. Er gelangte dabei zu einer Veranschaulichung der Phasenregel für beliebig viele Bestandteile.

Die vorliegende Studie geht von einer graphischen Einordnung binärer und ternärer chemischer Verbindungen in das Gibbssche Dreieck aus und bezweckt die graphische Darstellung chemischer Reaktionen mit Einschluss ihrer stöchiometrischen Verhältnisse.

Eine graphische Systematik ternärer chemischer Verbindungen mit Hilfe des Gibbsschen Dreiecks liegt nahe und ist in allgemeiner Form vielleicht nur deshalb nicht unternommen worden, weil schon 1892 Nickel[1]) eine derartige Systematik organischer Verbindungen unter Benutzung der gewöhnlichen, rechtwinkligen Koordinaten gegeben und durch ausführliche algebraische Analyse begründet hat[2]). Eine blosse Übertragung dieser „graphochemischen" Arbeiten auf Dreieckskoordinaten würde grundsätzlich nichts Neues bieten und höchstens infolge des abgegrenzten Dreiecksfeldes und der symmetrischen Behandlung aller drei Bestandteile einen geschlosseneren Eindruck machen.

Das Gleiche gilt teilweise auch von den in dieser Abhandlung zunächst gegebenen Darstellungen ternärer Verbindungssysteme. Ihre Beschreibung unter den durch die Dreieckskoordinaten bedingten Verhältnissen schien aber dem Verfasser den zweckmässigen Ausgangspunkt für die weiteren Darlegungen zu bieten.

Die grundlegende geometrische Eigenschaft des Gibbsschen Dreiecks besteht bekanntlich darin, dass ein Punkt im Innern desselben durch drei Koordinaten a, b, c bestimmt wird, deren Summe $a + b + c$ konstant ist, also willkürlich etwa gleich 100 gesetzt werden kann. Je nach der Darstellungsart entspricht die konstante Summe der drei Koordinaten entweder, nach Gibbs[3]), der Höhe des Dreiecks oder wie in Abb. 1, nach Roozeboom[4]), der Dreiecksseite. Im letzteren Falle ergeben sich die Koordinaten als Bruchstücke der Dreiecksseiten dadurch, dass man durch den Punkt P Parallelen zu den drei Seiten zieht und ihre Schnittpunkte D, E, F mit den jeweils folgenden Dreiecksseiten festlegt. Hierbei ist eine bestimmte Aufeinanderfolge der Seiten, etwa entgegengesetzt der Uhrzeigerdrehung im Sinne der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 621 (1892); **14**, 93 (1894).

[2]) Für binäre Verbindungen, nämlich die Kohlenwasserstoffe, hat kürzlich Ostwald (Chemiker-Zeitung **43**, 121 [1919 Nr. 21]) die Nickelsche Darstellung modifiziert und ausgedehnt.

[3]) Thermodynamische Studien, Leipzig **1892**, S. 140.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 147 (1894).

mit α, β, γ bezeichneten Pfeile, vorauszusetzen. Im gleichen Sinne sind dann auch die Koordinaten a, b, c von den Dreiecksecken C, A, B aus abzumessen.

Wenn umgekehrt die drei Prozentzahlen a, b, c für ein ternäres Gebilde gegeben sind, führt die inverse Konstruktion zu dem Punkt P. Für die Ausführung genügt natürlich die Konstruktion mittels zwei der drei Grössen, da P als Schnittpunkt zweier Geraden schon eindeutig bestimmt ist.

Eine besondere Bedeutung kommt den drei durch den Punkt P gehenden **Ecktransversalen** des Dreiecks zu, welche die den Ecken gegenüberliegenden Seiten in den Punkten G, H, J schneiden. Jede

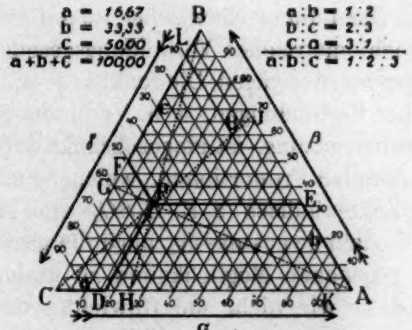


Abb. 1: Das Gibbs'sche Dreieck nach Roozeboom.

Ecktransversale ist nämlich der geometrische Ort für alle solche ternäre Gebilde, bei denen die Mengen zweier Bestandteile in einem konstanten Verhältnis stehen. So entspricht die Gerade AG dem konstanten Verhältnis $b:c$, BH dem Verhältnis $c:a$ und CJ dem Verhältnis $a:b$. Es sind die gleichen Verhältnisse, in denen die Dreiecksseiten durch die Punkte G, H, J geteilt werden. Die Punkte G, H, J selbst stellen binäre Gebilde dar, welche nur aus zwei Bestandteilen in dem betreffenden Mengenverhältnis zusammengesetzt sind. Die Dreiecksecken A, B, C endlich repräsentieren die drei einzelnen Bestandteile der betrachteten ternären Gebilde. Wenn die Prozentzahlen a, b, c in der gleichen Reihenfolge den Bestandteilen A, B, C entsprechen sollen, so ergibt sich die in Abb. 1 gewählte Bezeichnung der Dreiecksecken; sie bedeuten 100% A, 100% B, 100% C und stehen im Einklang mit den eingangs definierten Koordinaten, die a% A, b% B, c% C bedeuten und auf den Seiten CA, AB, BC im Sinne der beigezeichneten Skalen (0 bis 100) abzulesen sind.

Mit Berücksichtigung dessen können wir nun den für unsere Betrachtungen besonders wichtigen Satz über die Ecktransversalen folgendermassen aussprechen: Jede Ecktransversale enthält alle diejenigen Punkte, für welche das Mengenverhältnis der beiden an den Endpunkten der Gegenseite verzeichneten Bestandteile konstant und umgekehrt dem Verhältnis ist, in dem diese Gegenseite von der Transversalen geschnitten wird; d. h. für jeden der beiden Bestandteile ist die Verhältniszahl von dem entgegengesetzten Ende der Seite aus abzumessen.

Die Prozentzahlen a, b, c können auf jede messbare Grösse bezogen werden, durch welche die Zusammensetzung eines Gebildes additiv ausgedrückt werden kann.

Wenn wir zur Darstellung chemischer Reaktionen eine graphische Wiedergabe der stöchiometrischen Verbindungsgesetze bezwecken, so ist von vornherein folgendes zu erwägen: Die denkbar unendlich grosse Mannigfaltigkeit chemischer Verbindungen, d. h. Verbindungen mit bestimmter elementarer Zusammensetzung, ist eingeschränkt durch die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen, welche durch die chemischen Formeln und ihre Zahlenindizes (z. B. H_2SO_4) zum Ausdruck kommen.

Es erscheint deshalb zweckmässig, auch die graphische Darstellung auf die hierdurch gegebenen Möglichkeiten zu beschränken. Dies geschieht dadurch, dass wir nicht die Gewichtsprozente, sondern die Atomprozente der elementaren Bestandteile benutzen und für das Verhältnis der Atomprozente zu einander nur rationale Verhältnisse voraussetzen, d. h. solche, die in ganzen Zahlen ausdrückbar sind.

$ApBqCr$ sei eine chemische Verbindung, wobei A, B, C die konstituierenden Elemente, p, q, r die Zahlenindizes bedeuten. Dann sind die Atomprozente für die drei Elemente der Verbindung folgende:

$$\text{Atomprozente des Elementes } A\text{: } a = \frac{100p}{p+q+r}$$

$$\text{Atomprozente des Elementes } B\text{: } b = \frac{100q}{p+q+r}$$

$$\text{Atomprozente des Elementes } C\text{: } c = \frac{100r}{p+q+r}.$$

Das Doppelverhältnis $a:b:c$ ist gleich dem ganzzahligen Verhältnis $p:q:r$.

Hieraus folgt zunächst ein ausserordentlich einfaches Verfahren, um eine chemische Verbindung $ApBqCr$ in das Gibbssche Dreieck einzuordnen, und zwar mit Hilfe der besprochenen Ecktransversalen.

Es ist nämlich leicht, einen Punkt des Koordinatennetzes aufzufinden, durch den diejenige Ecktransversale gehen muss, welche ein ganzzahliges Verhältnis zweier Bestandteile darstellt. In Abb. 1 sind solche ganzzahlige Verhältnisse gewählt. Es ist $a = 16{\cdot}67$, $b = 33{\cdot}33$, $c = 50{\cdot}00$, also $a : b : c = 1 : 2 : 3$. Man erkennt, dass der Skalenpunkt G die Seite BC im Verhältnis $60 : 40 = 3 : 2 = c : b$, der Skalenpunkt H die Seite CA im Verhältnis $25 : 75 = 1 : 3 = a : c$ teilt. Der Netzpunkt U teilt die zu AB parallele Netzlinie KL, welche 18 Teilungseinheiten misst, im Verhältnis $12 : 6 = 2 : 1 = b : a$, wodurch die Ecktransversale CJ bestimmt ist. Der Punkt P entspricht demnach einer chemischen Verbindung vom Typus $A_1B_2C_3$, z. B. SH_2O_3 oder CH_2O_3.

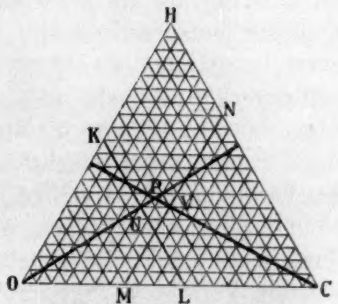


Abb. 2: Die Ecktransversalen zur Auffindung eines Stoffpunktes ($C_5H_6O_7$).

In Abb. 2 sind die Ecken mit den Symbolen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bezeichnet, und es ist die einfache Konstruktion für die Verbindung $C_5H_6O_7$ (α-Oxy-Äthan-α-α-β-Tricarbonsäure) mit alleiniger Benutzung des Lineals ausgeführt. Zwei der drei charakteristischen Ecktransversalen sind mit Hilfe der Netzpunkte U und V gefunden. U teilt die Netzlinie KL im Verhältnis 5 : 6, V die Netzlinie MN im Verhältnis 6 : 7[1]).

[1]) Für die hier behandelten, auch komplizierteren Fälle, genügt die angewandte 20fache Teilung der Dreiecksseiten, entsprechend einer 400fachen Flächenteilung des Dreiecks. Das von der Firma Carl Schleicher & Schüll (Düren, Rheinland) in den Handel gebrachte Dreieckskoordinatenpapier Nr. 315½ weist eine 100fache Teilung der Seiten und entsprechend eine 10000fache Flächenteilung auf. Hiermit findet man auch für hochzahlige Verhältnisse, z. B. 31 : 43, leicht einen Punkt der gesuchten Ecktransversalen auf derjenigen Netzlinie, welche 31 + 43 = 74 Teilungseinheiten misst. Erst wenn die Summe der kleinsten möglichen Verhältniszahlen 100 übersteigt, ist man auf Interpolationen angewiesen.

Für den Fall, dass die Molekularformel einer ternären Verbindung nicht bekannt ist, sondern durch Analyse nur die Gewichtsprozente: x% von A, y% von B, z% von C festgestellt wurden, kann man die Atomprozente leicht aus den Grössen x, y, z berechnen. Denn es ist:

$$a = \frac{100 \cdot \frac{x}{A}}{\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C}} \qquad b = \frac{100 \cdot \frac{y}{B}}{\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C}} \qquad c = \frac{100 \cdot \frac{z}{C}}{\frac{x}{A} + \frac{y}{B} + \frac{z}{C}}$$

wenn A, B, C gleichzeitig die Atomgewichte bedeuten.

Da man aus der Analyse nur empirische Näherungswerte findet, so werden sich meist keine glatten rationalen Zahlenverhältnisse für $a:b:c$ ergeben. Man ist dann auf die erste Konstruktion unter Benutzung der Seitenparallelen, entsprechend Abb. 1, angewiesen[1]). Der Punkt P wird sich einer bestimmten vermuteten chemischen Verbindung mit rationalem Atomverhältnis mehr oder weniger nähern.

Eine weitere Folge der Darstellung in Atomprozenten besteht darin, dass verschiedene Punkte der Dreiecksfläche solche Gewichtsmengen entsprechender Verbindungen darstellen, welche mit dem Molgewicht in einem rationalen Verhältnis stehen, während bei gewichtsprozentischer Darstellung jeder Punkt die gleiche Masse, etwa 100 g repräsentiert. Bei unserem Verfahren dagegen bedeutet jeder Punkt 100 g-Atome, die sich nach dem Verhältnis $a:b:c = p:q:r$ auf die einzelnen Atomarten verteilen. Wenn wir das Molgewicht mit M, die Atomsumme $p+q+r$ mit S bezeichnen, so entspricht der charakteristische Punkt einer Verbindung $\frac{100}{S}$ Molen oder $\frac{100 \times M}{S}$ g. Andererseits geben die Atomprozentzahlen a, b, c und die Atomgewichte A, B, C für dieselbe Gewichtsmenge den Ausdruck: $aA + bB + cC$. Für zwei polymere Verbindungen entspricht somit ein Dreieckspunkt zwar gleichen Gewichten aber verschiedenen Molzahlen.

Schliesslich ist noch ein äusserer aber nicht unwichtiger Vorteil der Darstellung in Atomprozenten zu erwähnen. Bei gewichtsprozentischer Darstellung würde für Wasserstoffverbindungen ein grosser „toter Raum“[2]) des Dreiecksfeldes nach der H-Ecke hin übrig

[1]) Nach kurzer Gewöhnung wird man auf die wirkliche Ausführung der Konstruktion verzichten und den richtigen Punkt mit genügender Sicherheit unmittelbar in das Koordinatennetz eintragen können. Gedanke und Blick müssen aber dabei der angegebenen Konstruktion folgen.

[2]) Nickel, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 366 (1894); **14**, 94 (1894).

bleiben, und alle möglichen eingetragenen Verbindungen würden nach der Gegenseite hin zusammengedrängt erscheinen. Dies rührt daher, dass es bei dem kleinen Atomgewicht des Wasserstoffs keine Verbindung mit mehr als 25% Wasserstoff, entsprechend dem Methan (CH_4) gibt. Es wäre deshalb mehr als $(^3/_4)^2$ oder $^9/_{16}$ der Dreiecksfläche unbenutzbar[1]). Die Atomprozente liefern dagegen eine weitläufigere Verteilung, infolgedessen eine gleichmässigere Ausnutzung der Dreiecksfläche und eine klarere Übersicht.

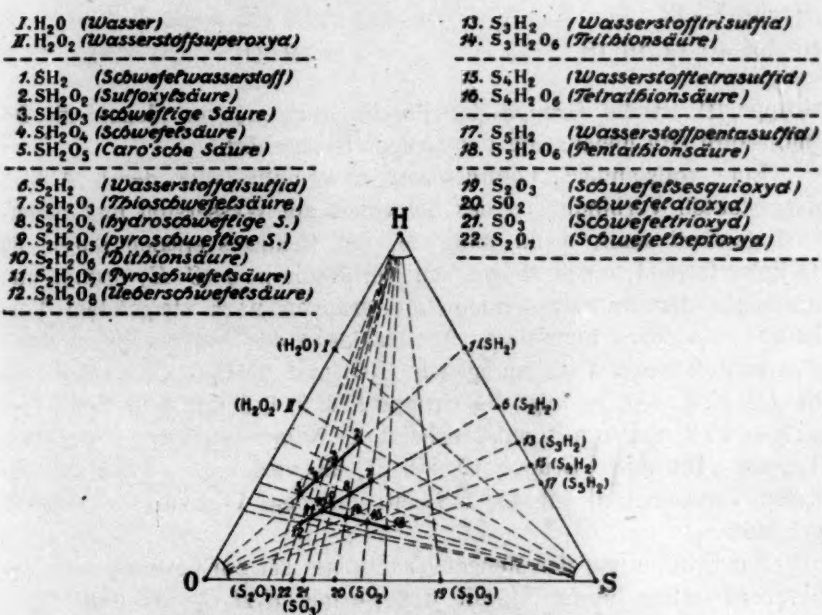


Abb. 3: Die S–H–O–Verbindungen.

Wir gehen nunmehr zur Systematik wohldefinierter chemischer Verbindungen über und wollen dieselbe zunächst an dem System der Schwefel-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen $SpHqOr$ entwickeln. In Abb. 3 sind alle derartigen Verbindungen eingetragen, welche im freien Zustand bzw. in Form von Derivaten oder Salzen sichergestellt sind.

Die Punkte auf den Dreiecksseiten selbst entsprechen solchen

[1]) Die genauere Auswertung der „toten Räume" führt sogar zu noch grösseren Bruchteilen des Gibbsschen Dreiecks, spielt aber für das Folgende keine Rolle.

Verbindungen, für welche einer der drei Zahlenindizes gleich Null ist, auf der Seite SH ($r = 0$) den Schwefel-Wasserstoff-Verbindungen, auf der Seite OS ($q = 0$) den Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, auf der Seite HO ($p = 0$) den Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen.

Die wirklich ternären Verbindungen im Innern des Dreiecks ordnen sich auf drei Ecktransversalen an und lassen sich daher in drei Gruppen zusammenfassen:

I.	für 2, 3, 4, 5	ist das Verhältnis	$p : q$ $(S : H)$	konstant gleich	1 : 2
II.	für 7—12	„ „	$p : q$ $(S : H)$	„ „	1 : 1
III.	für 10, 14, 16, 18	„ „	$q : r$ $(H : O)$	„ „	1 : 3.

Gruppe III ist die Gruppe der Polythionsäuren, von denen die Dithionsäure (10) gleichzeitig der Gruppe II angehört.

Eine vollständige, naturgemässe Systematik aller durch Abb. 3 dargestellten Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Sauerstoff gewinnt man, wenn man sie, den Ecktransversalen durch die O-Ecke folgend, nach steigendem Verhältnis $p : q$ $(S : H)$ ordnet und innerhalb der so auftretenden Untergruppen nach steigendem Verhältnis $r : p$ $(O : S)$ numeriert. An der Spitze des Systems stehen dann die schwefelfreien Verbindungen I (H_2O) und II (H_2O_2) mit dem Verhältnis $p : q = 0$; es folgt die Gruppe 1, 2, 3, 4, 5 mit dem Verhältnis $p : q = 1 : 2$ und so fort, entsprechend der Numerierung der beigefügten Tabelle. Die letzte Gruppe 19, 20, 21, 22 wird von den wasserstofffreien Verbindungen auf der OS-Seite mit dem Verhältnis $p : q = \infty$ gebildet.

Zur Erläuterung der Mengenverhältnisse sei nur beispielsweise die hydroschweflige Säure (8) mit der Formel $S_2H_2O_4$ herausgegriffen. Ihr charakteristischer Punkt 8 im Dreieck repräsentiert $\frac{100}{2+2+4} = \frac{100}{8} = 12{\cdot}5$ Mole, oder weil das Molgewicht 130·14 g beträgt: $130{\cdot}14 \times 12{\cdot}5 = 1626{\cdot}75$ g.

Die Anwendung auf andere ternäre Verbindungstypen, etwa die Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen des Stickstoffs oder Phosphors ergibt sich ohne weiteres.

In der organischen Chemie wird man sich bei der Vielseitigkeit der Kohlenstoffverbindungen auf gewisse speziellere Verbindungstypen oder Untergruppen in einer Skizze beschränken. In Abb. 4 sind die einfacheren Haupttypen der $CpHqOr$-Verbindungen mit 1 und 2 C-

Atomen im Molekül zusammengestellt. Die Numerierung der zugehörigen Tabelle ist nach dem gleichen Prinzip wie bei Abb. 3 für die Schwefelverbindungen erfolgt; d. h. es sind Gruppen nach steigendem Verhältnis $p:q$ $(C:H)$ gebildet, und innerhalb der Gruppen ist nach steigendem Verhältnis $r:p$ $(O:C)$ numeriert.

In den Punkten 11 (Formaldehyd und Essigsäure) sowie 13 (Ameisensäure und Glyoxylsäure) fallen je zwei Polymere zusammen. Punkt 11 bedeutet z. B. $\frac{100}{4} = 25$ Mol Formaldehyd und $\frac{100}{8} = 12{\cdot}5$ Mol Essigsäure, dagegen für beide Substanzen $25 \times 30{\cdot}02 = 12{\cdot}5 \times 60{\cdot}04 = 750{\cdot}5$ g.

I. H_2O (Wasser)
II. H_2O_2 (Wasserstoffsuperoxyd)

1. CH_4 (Methan)
2. CH_4O (Methylalkohol)
3. CH_4O_2 (Methylenglykol)
4. CH_4O_3 (Orthoameisensäure)
5. CH_4O_4 (Orthokohlensäure)

6. C_2H_6 (Aethan)
7. C_2H_6O (Aethylalkohol)
8. $C_2H_6O_2$ (Aethylenglykol)

9. C_2H_4 (Aethylen)
10. C_2H_4O (Acetaldehyd)
11. CH_2O (Formaldehyd) / $C_2H_4O_2$ (Essigsäure)
12. $C_2H_4O_3$ (Glykolsäure)
13. CH_2O_2 (Ameisensäure) / $C_2H_4O_4$ (Glyoxylsäure)
14. $C_2H_4O_5$ (Dioxyessigsäure)
15. CH_2O_3 (Kohlensäure)

16. C_2H_2 (Acetylen)
17. C_2H_2O (Keten)
18. $C_2H_2O_2$ (Glyoxal)
19. $C_2H_2O_3$ (Anhydrid d. Dioxyessigs.)
20. $C_2H_2O_4$ (Oxalsäure)
21. $C_2H_2O_6$ (Perkohlensäure)

22. CO (Kohlenoxyd)
23. CO_2 (Kohlendioxyd)

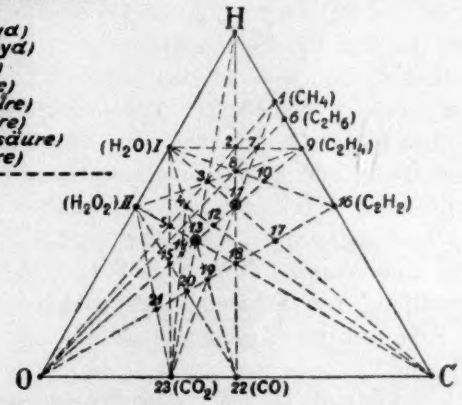


Abb. 4: Die C–H–O Verbindungen $C_1H_qO_r$ und $C_2H_qO_r$.

Abb. 4 lässt erkennen, dass nicht nur bestimmte Ecktransversalen die geometrischen Örter für gewisse Verbindungsgruppen darstellen, sondern, dass auch in anderen durch das Dreieck gelegten Transversalen drei und mehr Verbindungen enthalten sind. Dies führt zu dem Schluss, dass den Transversalen des Dreiecks noch eine allgemeinere Bedeutung zukommt, als den Ecktransversalen im Besonderen.

Zunächst können wir diese Bedeutung in rein qualitativer Hinsicht folgendermassen formulieren: Die Verbindungslinie zwischen zwei Stoffpunkten des Dreiecks, von denen jeder im Innern, auf den Seiten oder in den Ecken liegen kann, enthält die Punkte für alle Verbindungen, welche sich aus den beiden Endstoffen zusammensetzen lassen. Wenn umgekehrt eine Verbindung in zweierlei verschiedene Stoffe zerfällt, so liegt ihr charakteristischer Dreieckspunkt auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Punkten der Zerfallsprodukte.

An Stelle der selbständigen Stoffe können natürlich Atomgruppen, wie ein- oder mehrwertige Radikale, z. B. CH_3-, C_2H_5-, $CH_3 . CO$-, $CH_2=$ treten, die ebenso ihren charakteristischen Punkt im Dreieck haben.

Für diese allgemeine Bedeutung gerader Linien im Dreieck bietet Abb. 4 eine Reihe von Beispielen, aus denen wir einige wichtige Folgerungen ziehen wollen.

Wir fassen zuerst die drei durch den Punkt 9 (C_2H_4 oder $CH_2=$) gehenden Transversalen ins Auge. Auf der Geraden I—9 liegen Methylalkohol und Äthylalkohol (2 und 7); auf der Geraden II—9 liegen Methylenglykol und Äthylenglykol (3 und 8); auf der Geraden 0—9 liegen Ameisensäure und Essigsäure (13 und 11) einerseits, Formaldehyd und Acetaldehyd (11 und 10) andererseits.

Man erkennt, dass sich auf den durch Punkt 9 gezogenen Geraden die Glieder einer oder mehrerer homologer Reihen befinden. Dies entspricht aber obigem Satz, weil jedes Glied aus einem niedrigeren der gleichen Reihe und CH_2 zusammengesetzt gedacht werden kann. Dasselbe gilt auch mit Einschluss des Punktes I (H_2O), und auf der Geraden I—9 präsentiert sich der Äthylalkohol (7) als Additionsprodukt von Äthylen und Wasser: $C_2H_4 + H_2O = C_2H_6O$, eine Reaktion, die durch Vermittlung von Schwefelsäure wirklich stattfindet und beim Leiten des Alkohols durch glühende Röhren in umgekehrter Richtung als Zerfall erfolgt.

Ähnlich enthält die Gerade I—16 die Verbindung 10 (Acetaldehyd) als Additionsprodukt aus Wasser (I) und Acetylen (16): $C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O$, und demonstriert die jetzt im Grossen zur Gewinnung von Äthylalkohol und Essigsäure betriebene Acetaldehydsynthese.

Auf der Transversalen I—22 bietet sich Ameisensäure (13) als Hydrat des Kohlenoxyds (22) dar, und auf der Transversalen I—23 die Kohlensäure (15) als Hydrat des Kohlendioxyds (23).

Ohne weiteres wird nun einleuchten, dass sämtliche denkbare Kohlehydrate, welche sowohl durch $mCH_2O—nH_2O$ als auch durch

$uC + vH_2O$ darstellbar sind, auf der Strecke zwischen Formaldehyd (11) und der C-Ecke liegen müssen.

Abb. 5 gibt eine Übersicht über die gewonnenen allgemeinen Resultate. Einige homologe Reihen und die Kohlehydrate sind darin durch starke Linien hervorgehoben; durch Punkte sind jeweils nur die ersten Glieder dargestellt; die Pfeilrichtung ist im Sinne steigenden Kohlenstoffgehalts eingetragen. Abb. 5 zeigt ferner, dass zur Auffindung bestimmter Punkte oft mit Vorteil neben den Ecktransversalen andere Transversalen benutzt werden können. Alle Punkte sind ausschliesslich mit Hilfe der dargestellten Linien gewonnen worden.

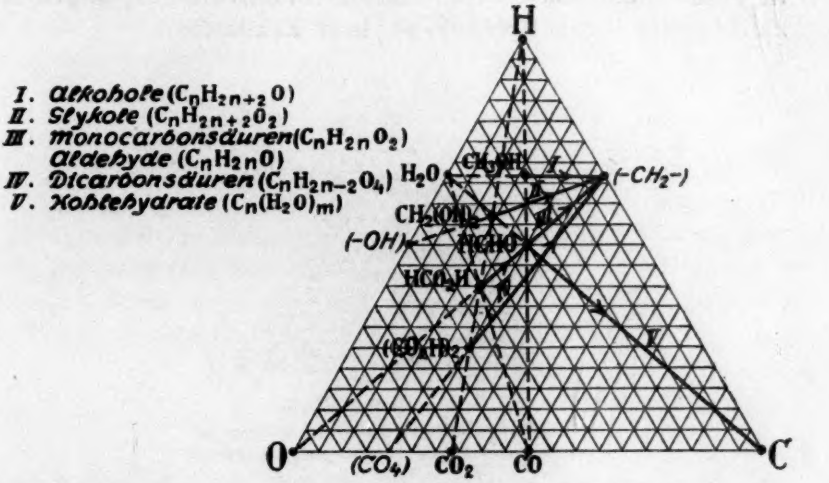


Abb. 5: Einige homologe Reihen und die Kohlehydrate.

Aus der vorangehenden Abb. 4 wird der Leser leicht einige weitere Reaktionen und Beziehungen erkennen und nachträglich aus Abb. 3 eine grössere Anzahl von Reaktionen der Schwefelverbindungen herauslesen können.

Wir sind somit von der graphischen Systematik chemischer Verbindungen zur graphischen Darstellung chemischer Gleichungen gelangt. Bis hierher sind die gewonnenen allgemeinen Resultate denen der Nickelschen Arbeiten konform; jedoch dürfte nicht nur die Anwendung des Gibbsschen Dreiecks an Stelle der rechtwinkligen Koordinaten, sondern auch die hier durchgeführte Darstellung in Atomprozenten statt in Gewichtsprozenten zur Erhöhung der Übersicht und Verständlichkeit beitragen.

Von besonderem Vorteil erweist sich aber dieses Verfahren für die quantitative Auswertung chemischer Reaktionen, indem auch die rationalen Verhältnisse, in denen molar-äquivalente Mengen miteinander reagieren, d. h. die Zahlenkoeffizienten der chemischen Gleichungen zum Ausdruck gelangen.

Wir haben oben festgestellt, dass jeder Dreieckspunkt die Bedeutung einer bestimmten Molzahl des durch ihn dargestellten Stoffes hat, die der Atomsumme umgekehrt proportional ist. Die einzelnen Stoffe beteiligen sich nun an chemischen Reaktionen in einem bestimmten rationalen Verhältnis ihrer Molgewichte, also auch in einem bestimmten rationalen Verhältnis derjenigen Molzahlen, die ihren Dreieckspunkten zukommen.

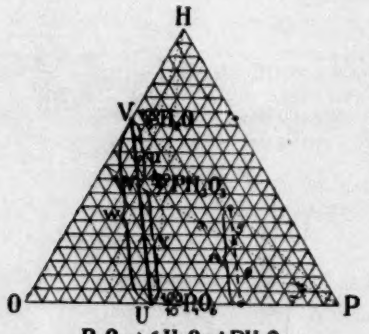


Abb. 6: Die Bildung von phosphoriger Säure aus Phosphortrioxyd und Wasser.

Dieses letztere Verhältnis tritt bei der graphischen Wiedergabe der Reaktionsgleichungen in die Erscheinung. Denn die Verbindungslinie zweier Stoffpunkte wird von dem charakteristischen Punkte eines Additionsprodukts beider Stoffe in dem umgekehrten Verhältnis geteilt, d. h. es ist auch hier, wie auf den Dreiecksseiten die Verhältniszahl für einen der Stoffe vom entgegengesetzten Ende, also von dem andern Stoffpunkt aus zu rechnen. — Für den Zerfall einer Verbindung in zwei Stoffe gilt das Entsprechende.

Wie sich diese Verhältnisse in der Anwendung gestalten, möge an der Bildung von phosphoriger Säure (PH_3O_3) aus Phosphortrioxyd (P_4O_6) und Wasser (H_2O) erläutert werden. Wir schreiben die Reaktion, die in Abb. 6 graphisch wiedergegeben ist, zunächst in der unbestimmten Form:

$$xP_4O_6 + yH_2O = xPH_3O_3 \qquad (1)$$

oder mit Berücksichtigung der Atomsummen:

$$10x + 3y = 7z. \tag{2}$$

Nun werden durch die Punkte U, V, W in Abb. 6 dargestellt:

$$\frac{100}{10}\ \text{Mol}\ P_4O_6 \qquad \frac{100}{3}\ \text{Mol}\ H_2O \qquad \frac{100}{7}\ \text{Mol}\ PH_3O_3$$

oder verhältnismässig:

$$\frac{1}{10}\ \text{Mol}\ P_4O_6 \qquad \frac{1}{3}\ \text{Mol}\ H_2O \qquad \frac{1}{7}\ \text{Mol}\ PH_3O_3.$$

Wenn diese drei Molzahlen für P_4O_6, H_2O und PH_3O_3 in dem Verhältnis $u:v:w$ an der Reaktion beteiligt sind, können wir statt Gleichung (1) schreiben:

$$\frac{u}{10} \cdot P_4O_6 + \frac{v}{3} \cdot H_2O = \frac{w}{7} \cdot PH_3O_3. \tag{3}$$

Nach dem oben formulierten Satz entspricht aber das Verhältnis $u:v:w$ dem Verhältnis der in der Abbildung mit $u\ (=VW)$, $v\ (=UW)$ und $w\ (=UV)$ bezeichneten Strecken; dabei ist $u+v=w$. Durch genaues Ausmessen oder einfacher durch die in der Zeichnung angedeutete Hilfskonstruktion findet man für $u:v:w$ das Zahlenverhältnis $5:9:14$. Wir erhalten somit aus Gleichung (3):

$$^1/_2 P_4O_6 + 3H_2O = 2PH_3O_3, \tag{4}$$

oder endlich durch Multiplikation mit 2:

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4PH_3O_3. \tag{5}$$

Mithin ist das gesuchte Verhältnis:

$$x:y:z = 1:6:4.$$

Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass eine etwaige Unsicherheit in der graphischen Festlegung des Zahlenverhältnisses $u:v:w$, wobei $w=u+v$ ist, dadurch wesentlich verringert wird, dass die Zahlen für u, v, w wieder in einem einfachen rationalen Verhältnis zu den ihnen entsprechenden Atomsummen stehen. In unserem Beispiel sind die Atomsummen 10, 3, 7, die Werte für u, v, w dagegen 5, 9, 14 also: $^1/_2 \times 10$, 3×3, 2×7.

Nach Auswertung der Molverhältnisse lassen sich die Gewichtsverhältnisse der Reaktion in bekannter Weise durch Multiplikation der gefundenen Zahlenkoeffizienten mit den zugehörigen Molekulargewichten berechnen. Aber auch für Stoffe, deren Molekulargrösse nicht bekannt

ist, können die Gewichtsverhältnisse graphisch festgestellt werden. Denn jeder Dreieckspunkt bedeutet ja, wie wir sahen, unabhängig von der Molgrösse der betreffenden Verbindung eine ganz bestimmte Masse von $aA + bB + cC$ g. Die so berechneten Gewichte nehmen natürlich in dem gleichen Verhältnis $u : v : w$ an der Reaktion Teil.

Damit haben wir die quantitative graphische Auswertung der Reaktionen von dem allgemeinen Schema $xU + yV = zW$ für die Beteiligung von 1—3 Elementen erledigt.

Für entsprechende Zerfallsreaktionen $zW = xU + yV$ gilt ganz das Gleiche. Als Beispiel hierfür ist in Abb. 7 der Zerfall der α-Oxyisobuttersäure in Ameisensäure und Aceton nach der Gleichung:

$$C_4H_8O_3 = CH_2O_2 + C_3H_6O$$

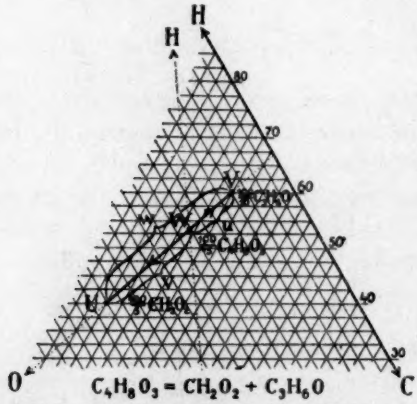


Abb. 7: Zerfall der α-Oxy-Isobuttersäure in Ameisensäure und Aceton.

dargestellt und dazu nur ein Teil des Gibbsschen Dreiecks in entsprechend vergrössertem Massstabe benutzt. Da die Atomsummen 15, 5, 10 sind, wird man die Reaktionsgleichung zunächst in der Form:

$$\frac{w}{15} \cdot C_4H_8O_3 = \frac{u}{5} \cdot CH_2O_2 + \frac{v}{10} \cdot C_3H_6O$$

schreiben und erhält, nachdem man für $w : u : v$ aus der Zeichnung leicht das Verhältnis 3 : 1 : 2 erkannt hat, für alle drei Zahlenkoeffizienten den Wert $^1/_5$, oder nach Multiplikation mit 5 den Wert 1.

Den Zerfall einer Verbindung in mehr als zwei Stoffe kann man häufig so deuten, dass von zwei primär entstandenen Zerfallsprodukten das eine oder beide einen weiteren binären Zerfall erleiden. Gra-

phisch kommt dies in sehr anschaulicher Weise zum Ausdruck, besonders wenn man die Richtungen des Zerfalls noch durch Pfeile andeutet. Abb. 8 erläutert den Zerfall der Zitronensäure ($C_6H_8O_7$) in Acetondicarbonsäure ($C_5H_6O_5$), Kohlenoxyd (CO) und Wasser (H_2O). Die Reaktion, welche unter dem Einfluss anhydridhaltiger Schwefelsäure stattfindet, wird naturgemäss in folgende zwei Stufen zerlegt:

I. Zitronensäure = Acetondicarbonsäure + Ameisensäure

II. Ameisensäure = Kohlenoxyd + Wasser.

Abb. 8 ist nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Hinsicht leicht zu übersehen. Schon der Augenschein lehrt, dass das Streckenverhältnis (1—2) : (1—3) : (2—3) unmittelbar gleich dem Atomsummenverhältnis 5 : 16 : 21 ist; ebenso ist das Streckenverhältnis (3—4) : (3—5) : (4—5) gleich dem Atomsummenverhältnis 3 : 2 : 5. Also

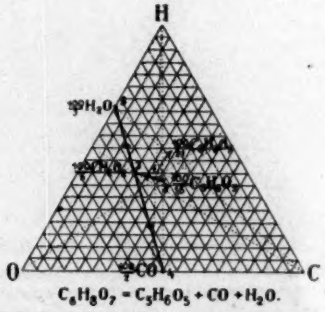


Abb. 8: Zerfall der Zitronensäure in Aceton-dicarbonsäure, Kohlenoxyd und Wasser.

kommt als Zahlenkoeffizient überall nur die Eins in Frage, so dass die Gesamtgleichung lautet:

$$C_6H_8O_7 = C_5H_6O_5 + CO + H_2O.$$

Wenn auf eine Verbindungsreaktion:

$$x_1 U_1 + y_1 V_1 = z W$$

unmittelbar eine Zerfallsreaktion folgt:

$$z W = x_2 U_2 + y_2 V_2,$$

so erhalten wir das Schema:

$$x_1 U_1 + y_1 V_1 = x_2 U_2 + y_2 V_2.$$

Eine solche Reaktion erscheint graphisch als zwei sich schneidende Strecken, deren Schnittpunkt einem angenommenen Zwischenprodukt W entspricht.

Als Beispiel sei in Abb. 9 die Kondensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol zu Phenophtalein unter Wasseraustritt behandelt. Wir schreiben die Reaktionsgleichung zuerst mit Hilfe der reziproken Atomsummen in der Form:

$$\frac{u_1}{15} \cdot C_8H_4O_3 + \frac{v_1}{13} \cdot C_6H_6O = \frac{u_2}{38} \cdot C_{20}H_{14}O_4 + \frac{v_2}{3} \cdot H_2O.$$

Durch Ausmessen der entsprechenden Strecken der Abbildung ($u_1 = V_1W$, $v_1 = U_1W$, $u_2 = V_2W$, $v_2 = U_2W$) folgt:

$$u_1 : v_1 = 15 : (2 \times 13) \quad \text{und} \quad u_2 : v_2 = 38 : 3.$$

Demnach lautet die Gleichung:

$$C_8H_4O_3 + 2 \cdot C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O^1).$$

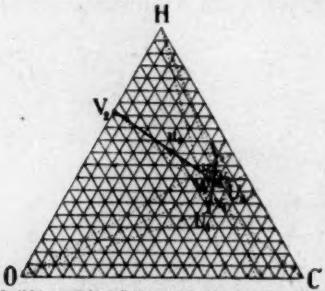


Abb. 9: Kondensation von Phtalsäure-Anhydrid mit Phenol zu Phenolphtalein unter Austritt von Wasser.

Schliesslich lassen sich alle Reaktionen, wenigstens formell auf die besprochenen Schemata der Verbindung und des Zerfalls zurückführen, also bei Beteiligung von ein bis drei Grundstoffen graphisch darstellen und quantitativ auswerten.

In einzelnen Fällen wird man sogar mehr als drei Grundstoffe unterbringen können, z. B. dann, wenn in allen betrachteten Verbindungen mehrere Grundstoffe in einem konstanten Verhältnis bleiben.

---

[1]) Die Kontrolle dieser Gleichung liegt einfach darin, dass die Gesamtsumme der Atome auf beiden Seiten gleich sein muss. Im allgemeinen wird dies unmittelbar zutreffen. Denkbar ist jedoch, dass zur Herstellung der Gleichheit die beiden Seiten der Gleichung noch mit verschiedenen einfachen Zahlen zu multiplizieren sind. Man würde in jedem Fall die richtige Schlussgleichung dadurch finden, dass man die Ableitung für die beiden angenommenen Reaktionsstufen einzeln durchführt und, wenn notwendig, durch geeignete Multiplikation einer oder beider Teilgleichungen für die Übereinstimmung des dem Zwischenprodukt W zugehörigen Zahlenkoeffizienten x sorgt.

Dies trifft vorzugsweise bei verschiedenen Verbindungen desselben Radikals zu, etwa bei den Kakodylverbindungen mit dem konstanten Verhältnis $C : As = 2 : 1$. Nach Abb. 10 lassen sich die Kakodylverbindungen zweckmässig in der Weise im Dreieck einordnen, dass man eine Dreiecksecke dem Kakodylradikal $(CH_3)_2As$-[1]) selbst zuschreibt; man erhält so eine sehr einfache Darstellung.

Eine zweite Möglichkeit, die abgeleiteten Regeln auf Verbindungen und Reaktionen mit vier Grundstoffen auszudehnen, ergibt sich dann, wenn keiner der Ausgangs- und Endstoffe aus mehr als drei der beteiligten Elemente besteht. Eine derartige Reaktion mit nur zwei Elementen in den einzelnen Verbindungen ist z. B. folgende:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

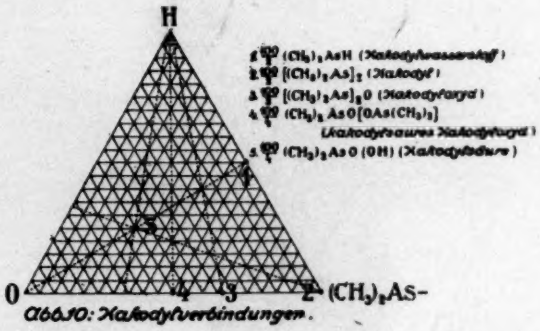


Abb. 10: Kakodylverbindungen.

Der anzuwendende Kunstgriff besteht darin, dass man zwei in keiner Verbindung gleichzeitig auftretenden Elementen, also hier O und F, dieselbe Ecke des Dreiecks zuschreibt, wie es in dem oberen Dreieck von Abb. 11 geschehen ist. Dies ist deshalb erlaubt, weil bei der atomprozentischen Darstellungsweise die Dreieckspunkte einfache Bruchteile der betreffenden Mole bedeuten, so dass ohne Änderung der molaräquivalenten Verhältnisse ein wechselseitiger Austausch von Elementen formell immer angenommen werden kann.

Demnach kommt den Punkten des oberen Dreiecks zweierlei Bedeutung zu, entweder die Bedeutung einer Si-O-H-Verbindung, oder die Bedeutung einer Si-F-H-Verbindung. Wenn die sich gegenseitig

[1]) Für die quantitative Auswertung ist es wohl selbstverständlich, dass hierbei die früher als Atomsumme bezeichnete Grösse S eine andere Bedeutung erhält, und dass für die Punkte der Abb. 10 $S_1 = 2$, $S_2 = 2$, $S_3 = 3$, $S_4 = 4$, $S_5 = 4$ ist, weil das Radikal $(CH_3)_2As$ eine Einheit bildet.

ersetzenden Elemente gleichwertig sind, — also z. B. bei *O* und *S*, nicht aber bei *O* und *F* — so können beide Bedeutungen sich sogar in ein und demselben Dreieckspunkt vereinigen.

In dem oberen Dreieck von Abb. 11 sind die *Si-O-H*-Verbindungen durch starke Punkte, die *Si-F-H*-Verbindungen durch Kreise markiert. Für die charakteristischen Reaktionslinien und deren Schnittpunkt *W'* gelten alle besprochenen Regeln zur quantitativen Auswertung der Reaktionen[1]).

Da wir in dem oberen Teil von Abb. 11 sozusagen eine Überdeckung zweier Dreiecke haben, des *Si-O-H*-Dreiecks und des *Si-F-H*-Dreiecks, so liegt es nahe, dieselben in der Zeichenebene dadurch

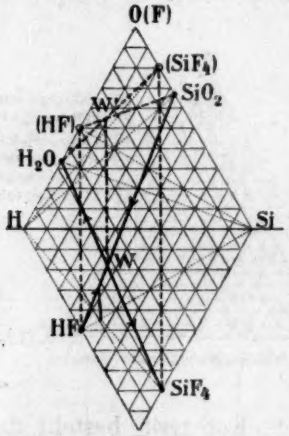


Abb. 11:
Reaktion: $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$

voneinander zu trennen, dass das zweite Dreieck (*Si-F-H*) um die gemeinsame Grundlinie *H-Si* als Achse nach unten herumgeklappt wird. Wir gelangen so zu einer Benutzung zweier Gibbsschen Dreiecke mit gemeinsamer Grundlinie, ein Prinzip, auf dessen Anwendung Wilhelm Ostwald[2]) durch eine andere Überlegung geführt wurde.

Aus Abb. 11 ist nunmehr ersichtlich, dass den stark gezogenen Verbindungslinien zwischen den beiden Ausgangsstoffen der Reaktion einerseits und den Endprodukten andrerseits, sowie ihrem Schnittpunkt *W* immer noch die gleichen Teilungsverhältnisse zukommen.

---

[1]) Die quantitative Auswertung dürfte an den früheren Beispielen hinreichend erläutert sein und kann wohl von jetzt ab dem Leser selbst überlassen werden.

[2]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II 2, S. 986.

Durch diese Methode wird eine grosse Anzahl weiterer Reaktionen, namentlich der anorganischen Chemie, der graphischen Darstellung zugänglich gemacht. Als Beispiel, in dem auch eine ternäre Verbindung, sowie ein elementarer Stoff auftreten, möge durch Abb. 12 die erste Phase des Leblanc-Sodaprozesses gezeigt werden, welche sich nach der Gleichung:

$$Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2$$

abwickelt. Endlich sei in Abb. 13 die zweite Phase des Leblanc-Sodaprozesses als Beispiel des besonders häufigen und wichtigen Typus der doppelten Umsetzung zwischen binären Ionen-Verbindungen behandelt:

$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

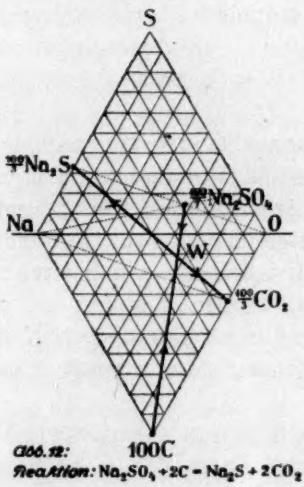


Abb. 12: Reaktion: $Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$

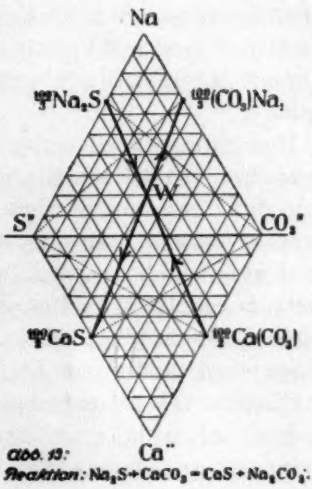


Abb. 13: Reaktion: $Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3$.

Obwohl hier fünf Elemente vorliegen, kann man diesen Fall auf den vorigen zurückführen, da C und O nur in dem konstanten Verhältnis 1 : 3 auftreten. Man behandelt die vier Ionen als elementare Bestandteile der Reaktion, und ordnet einmal den beiden positiven, dann den beiden negativen Ionen gegenüberliegende Ecken des aus beiden Dreiecken gebildeten Rhombus zu, wodurch sich wieder sehr einfache Verhältnisse ergeben.

Es tritt nun die Frage darnach auf, ob es nicht möglich ist, die graphische Darstellung auf beliebige Verbindungen und Reaktionen mit vier Grundbestandteilen auszudehnen. Dies wäre z. B. für die wichtigen Verbindungsgruppen der organischen Chemie wünschenswert,

welche ausser *C*, *H*, *O* oder *C*, *H*, *N* noch ein weiteres Element enthalten.

Die prinzipielle Lösung wäre die Hinzunahme der dritten Dimension, d. h. die Übertragung der geometrischen Darstellung auf den Raum oder in unserem Fall der Übergang vom gleichseitigen Dreieck auf das reguläre Tetraeder. Da jedoch in der perspektivischen Darstellung die Übersicht erschwert und die direkte Abmessbarkeit der Strecken aufgehoben wäre, so müssten die Methoden der Projektionslehre zu Hilfe gezogen werden, d. h. die den quaternären Verbindungen zugeordneten Raumpunkte wären in passender Weise auf zwei geeignete Ebenen zu projizieren, welche in die Zeichenebene umgelegt werden müssten.

Einer späteren Untersuchung muss es vorbehalten bleiben, festzustellen, inwieweit diese Gedanken zur graphischen Darstellung weiterer Reaktionen mit Vorteil verwertbar sind. Für phasentheoretische Untersuchungen ist ein entsprechender Weg bereits eingeschlagen worden[1]).

Hier mögen noch einige Betrachtungen über den Nutzen solcher graphischen Darstellungen gegeben und einige Bemerkungen über ihre Anwendung gemacht werden. Da zur Erläuterung der Methode naturgemäss allgemein bekannte und zweifelsfreie chemische Verbindungen und Reaktionen besprochen wurden, und daher aus den Skizzen nur bereits bekannte Tatsachen herausgelesen werden konnten, ist man vielleicht geneigt, derartigen Darstellungen einen praktischen Nutzen abzusprechen, und ihnen höchstens einen mehr oder weniger grossen didaktischen Wert zuzugestehen.

Aber schon die eingangs angeführten Beispiele andersartiger Verwendungen graphischer Methoden, und besonders des Gibbsschen Dreiecks, lassen vermuten, dass auch das hier beschriebene Verfahren gegebenenfalls geeignet ist, klare Übersichten über neue Ergebnisse zu schaffen, Unsicherheiten zu beseitigen und neue Zusammenhänge zu erkennen.

In dieser Hinsicht sei zunächst noch auf die Anwendungen verwiesen, die Nickel von seinen Methoden auf die Zusammensetzung der Gläser, des Schiesspulvers, sowie auf metallurgische Prozesse gemacht hat[2]). Auch die noch weiter zurückliegenden Theorien von

---

[1]) Findlay, Einführung in die Phasenlehre, Leipzig 1907, S. 200.

[2]) Nickel, Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 709 (1892); **10**, 450 (1892); **11**, 265, 598 (1893).

Debus[1]) über das Schiesspulver sind von grossem Interesse. Beide Autoren haben wohl das Gibbssche Dreieck noch nicht gekannt; denn ihre Ausführungen legen die Verwendung desselben oft sehr nahe.

Die praktische Verwendbarkeit der hier vorgelegten Verfahren möge zuerst in bezug auf die einfache Einordnung chemischer Verbindungen im Dreieck erörtert werden. Es wurde schon erwähnt, dass man bei Benutzung der empirischen Daten der Analyse sich einem rationalen Atomverhältnis nur mehr oder weniger nähern kann. Dem organischen Chemiker sind die Schwierigkeiten bekannt, welche besonders hochmolekulare, nicht kristallisierende und darum schwer zu reinigende Naturstoffe bieten, wenn es gilt, von ihnen einheitliche Analysenresultate zu erhalten, und man weiss, mit welcher Unsicherheit eine aus der Analyse berechnete Bruttoformel behaftet sein kann, wenn keine weiteren quantitativen Anhaltspunkte für die Konstitution gegeben sind. Die Literatur über komplizierte, chemisch noch nicht genügend geklärte Naturstoffe ist mit derartigen unsicheren und zum Teil wertlosen Bruttoformeln überladen.

In solchen Fällen gibt eine übersichtliche, zahlenmässige Zusammenstellung der empirisch gefundenen Analysenwerte verhältnismässig das beste Urteil darüber, wie weit die Isolierung eines einheitlichen Stoffes gelungen ist. Noch übersichtlicher aber gestaltet sich die Eintragung der gefundenen Prozentzahlen in das Gibbssche Dreieck, besonders wenn man auf Atomprozente umgerechnet hat. Ja wir werden alsbald sehen, dass dieses Verfahren zu einem zahlenmässigen Ausdruck für den Grad der vorhandenen Einheitlichkeit führt.

Im hiesigen Laboratorium hat Herr cand. chem. Fritz Lehmann[2]) das Lignin nach einem die Substanz möglichst schonenden Verfahren aus Winterroggenstroh isoliert und bei verschiedenen Modifikationen der Methode Präparate erhalten, die zwar leidliche Übereinstimmung der Analysenwerte zeigen, ohne dass sich jedoch aus den Werten der Elementaranalyse allein eine sichere Bruttoformel ergibt.

Abb. 14 umfasst nur den $^1/_{400}$ Teil der Gesamtfläche des Gibbsschen Dreiecks in 20fach linear vergrössertem Massstabe, entspricht also einem einzigen kleinen Teildreieck des Netzwerkes in Abb. 1. Nach passender Auswahl der Koordinatenzahlen sind die Resultate von sieben Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen des Strohlignins in Atomprozenten eingetragen. Sodann sind auf den Netzlinien die Seiten

[1]) Ann. d. Chemie **212**, 257 (1882); **213**, 15 (1882); **265**, 257 (1891).
[2]) Diss., Berlin 1920 (noch nicht veröffentlicht).

desjenigen möglichst kleinen Vierecks[1]) stark ausgezogen worden, welches sämtliche gefundene Punkte einschliesst. Im vorliegenden Falle ergibt sich ein Trapez, welches 27 Teildreiecke der Abbildung, mithin $^{27}/_{400}$ des gezeichneten Dreiecks oder $^{27}/_{160000}$ des gesamten Gibbsschen Dreiecks umfasst.

Wir sind damit zu einer quantitativen Beurteilung der Einheitlichkeit gelangt, und man kann hierauf eine zahlenmässige Definition begründen. Die ideale Einheitlichkeit 1 wäre als Maximum dann gegeben, wenn alle Bestimmungen in einem Punkte zusammenfallen würden. Für den Wert Null könnte man theoretisch die Verteilung über das ganze Gibbssche Dreieck annehmen. Doch ist, Abb. 14 entsprechend, praktisch von Einheitlichkeit bereits keine Rede mehr,

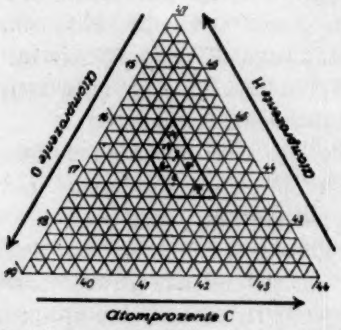


Abb. 14: Veranschaulichung der Einheitlichkeit eines Stoffes.

wenn die Werte auch nur $^1/_{400}$ des Gibbsschen Dreiecks, d. h. die ganze Fläche des gezeichneten Dreiecks beanspruchen. Deshalb setzen wir für diesen Fall die Einheitlichkeit gleich 0. Als Mass der Einheitlichkeit gilt nun derjenige Bruchteil der gezeichneten Dreiecksfläche, welcher von der einschliessenden Figur frei bleibt, also in unserem Beispiel die Differenz:

$$1 - \frac{27}{400} = 1 - 0{\cdot}0675 = 0{\cdot}9325.$$

Das Resultat wäre in Worten folgendermassen zu formulieren: Aus sieben Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen und den daraus be-

[1]) Die Einschlussfigur ist nicht auf die Dreiecksform beschränkt worden, weil darin ein sehr grosser „toter Raum" auftreten kann. Es ist deshalb dasjenige die Werte einschliessende Dreieck oder Viereck aus den Netzlinien zu konstruieren, welches die kleinste Anzahl von Teildreiecken der Zeichnung (je $^1/_{160000}$ des ganzen Gibbsschen Dreiecks) umfasst.

rechneten Atomprozenten ergab sich die Einheitlichkeit der Substanz zu 0·9325 in bezug auf $^1/_{400}$ des Gibbsschen Dreiecks[1]).

Die so bestimmte Einheitlichkeit gilt natürlich nur für die gegebene Definition und mit bezug auf die zugrunde gelegten empirischen Daten, also hier die atomare Zusammensetzung. Aus der quantitativen Bestimmung anderer Eigenschaften wird im allgemeinen ein anderer Grad der Einheitlichkeit hervorgehen.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, auf den wesentlichen Unterschied zwischen dem soeben vorgeschlagenen Verfahren einerseits und der Fehler- und Ausgleichrechnung andererseits hinzuweisen. Letztere setzt Einheitlichkeit der untersuchten Objekte voraus und will den Einfluss der methodischen und Beobachtungsfehler bestimmen und eliminieren. Hier sind wir uns von vornherein der noch nicht erreichten und vielleicht gar nicht vorhandenen Einheitlichkeit des herausgegriffenen Naturobjekts bewusst und suchen aus den die methodischen Fehler übersteigenden Abweichungen ein Mass für die vorhandene Verschiedenartigkeit zu gewinnen[2]).

Hochmolekulare, amorphe Naturstoffe erschweren auch oft die quantitative Verfolgung chemischer Reaktionen, die man zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung studiert. Die bekannten Bestimmungen der charakteristischen Atomgruppen, z. B. des Carbonyls, Hydroxyls, Acetyls, Methoxyls u. dgl. lassen sich nicht immer so glatt und quantitativ durchführen wie bei einfachen Stoffen, sei es, dass sie in dem komplizierten Molekül zu tief verankert und durch Valenzkräfte oder „sterisch" gehindert werden, sei es, dass einsetzende Nebenreaktionen, z. B. Kondensation oder Zerfall, von störendem Einfluss sind.

Es ist nun wichtig zu erfahren, worin die wesentliche Änderung bei einer Reaktion bestanden hat, auch wenn dieselbe zunächst noch nicht quantitativ und einheitlich durchzuführen war.

Das graphische Verfahren gestattet, die allgemeine Richtung einer Reaktion zu erkennen und daraus weitere Anhaltspunkte zu gewinnen.

---

[1]) Da auch das käufliche Dreieckskoordinatenpapier von Schleicher & Schüll durch starke Linien eine Hauptteilung in 400 Flächenteile aufweist, lässt sich damit die graphische Auswertung der Einheitlichkeit in denselben Verhältnissen leicht durchführen. Die Genauigkeit der Eintragung der Werte mit Hilfe der Unterteilung entspricht dann auch der Genauigkeit der auf zwei Dezimalen berechneten, in der zweiten Dezimalen nicht mehr sicheren Atomprozentzahlen.

[2]) Diesen Beziehungen weiter nachzugehen, wäre nützlich, würde jedoch aus dem Rahmen dieses Aufsatzes herausfallen. Es sei nur noch die geometrische Parallele zu der Fehler- und Ausgleichrechnung erwähnt, welche darin besteht, dass man den Massenmittelpunkt der als Massen gedachten Einzelpunkte bestimmt.

Wir brauchen nur die elementare Zusammensetzung der Substanz, bezogen auf Atomprozente, vor und nach der Reaktion in das Gibbssche Dreieck bzw. einen passend vergrösserten Teil desselben einzutragen. Die Verbindungslinie beider so festgestellten Punkte gibt uns dann Aufschluss darüber, in welcher Richtung die Reaktion sich bewegt hat, oder sie schliesst eine Reihe von Reaktionen aus. Denn auf dieser Verbindungslinie muss entweder ein zweites Reaktionsprodukt oder die Kombination mehrerer an der Reaktion beteiligten Stoffe liegen. Wenn z. B. eine Verseifung von Acetylgruppen stattgefunden hat, so hat die Substanz eine gewisse, bei unvollständiger Reaktion nicht äquivalente Menge der Kombination

$$(CH_3 . CO_2H - H_2O) = C_2H_2O$$

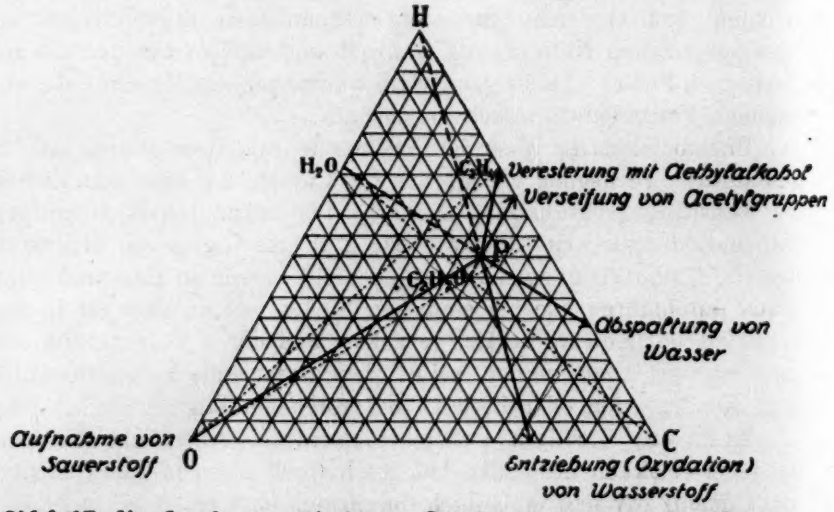


Abb. 15: Verlauf verschiedener Reaktionen eines Stoffes.

verloren. Die Verlängerung der Verbindungslinie zwischen Anfangs- und Endprodukt über das erstere hinaus muss also durch den Dreieckspunkt C_2H_2O gehen. Eine etwa mit Äthylalkohol als Lösungsmittel eingetretene Veresterung ergibt ein Plus an

$$(CH_3 . CH_2 . OH - H_2O) = C_2H_4.$$

Das Reaktionsprodukt liegt dann innerhalb der Strecke zwischen dem Ausgangsstoff und C_2H_4.

In Abb. 15 ist ein der Zusammensetzung des Strohlignins ungefähr entsprechender Punkt P angenommen. Die stark ausgezogenen Pfeil-

linien geben die möglichen Örter der Endprodukte an, für den Fall, dass eine bestimmte Reaktion mehr oder weniger weitgehend stattgefunden hat. Ausser den eben genannten Beispielen demonstriert die Abbildung noch die Abspaltung von Wasser und zeigt ferner, wie bei einer Oxydation deutlich hervortritt, ob das Oxydationsprodukt durch Aufnahme von Sauerstoff oder Abgabe von Wasserstoff entstanden ist.

Wenn einmal eine bestimmte Reaktion erkannt ist, zeigt der Vergleich mit den theoretischen Verhältnissen etwa noch bestehende Abweichungen in qualitativer und quantitativer Hinsicht.

Es ist wohl nicht zu verkennen, dass in geeigneten Fällen eine derartige graphische Verfolgung des experimentellen Materials einen klärenden und gelegentlich auch heuristischen Wert haben kann.

Da im Gibbsschen Dreieck jede einfache Reaktion sich als gerade Linie mit bestimmten Teilverhältnissen darstellt, ist auch von der graphischen Wiedergabe eines komplizierteren Reaktionsprozesses eine leichte und klärende Übersichtlichkeit zu erwarten, was an einem letzten Beispiel erläutert sein möge.

Erst die neueste Zeit hat eine befriedigende Lösung der Frage gebracht, auf welchen chemischen Teilreaktionen die Alkoholgärung der Hexosen beruht, die total bekanntlich der einfachen auf Gay-Lussac zurückgehenden Gleichung folgt:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Die Aufklärung ist vor allem den Experimentalarbeiten Neubergs zu danken. Neuberg konnte mit grosser Wahrscheinlichkeit die Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ als erstes Spaltprodukt der Kohlenstoffkette des Zuckers hinstellen, die unter dem Einfluss des Ferments „Carboxylase" weiter in Kohlendioxyd CO_2 und Acetaldehyd C_2H_4O zerfällt. Während dieser Zwischenprozess der Gärung immer klarer in den Vordergrund trat, war über den Anfangsprozess, die Bildung der Brenztraubensäure aus Zucker, und über den Endprozess, den Übergang des Aldehyds in Alkohol, bis vor kurzem noch keine Klarheit erzielt. Denn abgesehen von den noch der Lösung harrenden Konstitutionsfragen des Anfangsprozesses war die Frage nach dem Ursprung der Oxydationswirkung auf der einen, der Reduktionswirkung auf der andern Seite offen geblieben.

Die Problemstellung wird durch Abb. 16 erläutert. Der Zerfall der Brenztraubensäure in Kohlendioxyd und Acetaldehyd stellt eine vollständige Reaktion dar. Für den Übergang des Zuckers in Brenz-

traubensäure einerseits, und den Übergang des Acetaldehyds in Alkohol andererseits fehlt jedoch je ein Zweig der Reaktionslinie, so dass es zunächst zweifelhaft erschien, ob der Alkohol tatsächlich unmittelbar und ausschliesslich aus dem Aldehyd hervorgeht.

Neuberg[1]) und Kerb haben diese beiden Prozesse dadurch in Zusammenhang gebracht, dass sie eine Canizzarosche Reaktion annahmen, die zwischen Methylglyoxal, der mutmasslichen Abbaustufe des Zuckers, und Acetaldehyd stattfindet.

Einen ähnlichen Zusammenhang der beiden einseitigen Reaktionszweige stellt eine Vorstellung von Kostytschew[2]) her, welcher eine einfache durch Wasserstoff vermittelte Kopplung vermutet. Das Wesen gekoppelter Reaktionen besteht aber darin, dass sie einen gemeinsamen Teilnehmer haben, der jedoch versteckt bleiben kann, indem er von der einen Reaktion in demselben Masse verbraucht, wie von der andern gebildet wird. Graphisch lässt sich eine solche versteckte Zwischenstufe zweier einfach gekoppelter Reaktionen sehr leicht aufdecken; sie entspricht dem Schnittpunkt der beiden Reaktionslinien. Abb. 16 führt so unzweideutig auf den Wasserstoff, der beim Übergang des Zuckers in Brenztraubensäure übrig bleibt, um sofort den Aldehyd zu reduzieren. Unsere Skizze zeigt, wie durch diese Theorie ein geschlossenes Reaktionssystem geschaffen ist, welches wenigstens das Problem des Stoffumsatzes bei Annahme der Zwischenprodukte Brenztraubensäure und Acetaldehyd widerspruchsfrei löst.

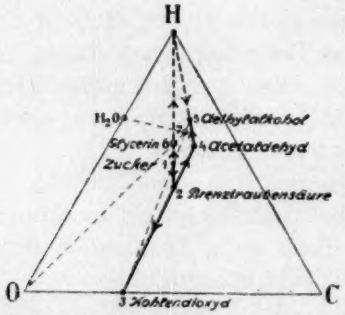


Abb. 16: Die Hefegärung der Hexosen.

Der zur Stützung dieser Theorie erforderliche experimentelle Nachweis von Acetaldehyd als Vorstufe des Äthylalkohols ist erst kürzlich

[1]) Zentralbl. f. Gärungsphysiol. **1**, 114 (1912); Biochem. Zeitschr. **89**, 365 (1918) (daselbst weitere Literaturangaben); **92**, 234 (1918); **98**, 141 (1919).

[2]) Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chemie **79**, 130, 359 (1912).

Neuberg im Anschluss an seine Studien über alkalische Gärung geglückt, wobei es möglich wurde, den Acetaldehyd in grossen Mengen, bis zu 75% der Theorie, als Bisulfitverbindung abzufangen und der Reduktion zum Alkohol zu entziehen.

Unsere Skizze lässt leicht die Wirkung dieses Erfolges erkennen. Wenn der Acetaldehyd vor weiterer Reaktion geschützt wird, so wird der Reaktionsring gesprengt und die Kopplung durch den Wasserstoff illusorisch gemacht. Freier Wasserstoff tritt aber trotzdem nicht auf. Unsere graphische Methode verlangt infolgedessen ein anderes Reaktionsprodukt auf der Verbindungslinie Zucker-Brenztraubensäure, und zwar auf der Verlängerung über den Punkt 1 des Zuckers hinaus. Ein solches liegt tatsächlich im Glycerin vor, welches in schwach alkalischer Natriumsulfitlösung neben Acetaldehyd in korrelativer Menge von Neuberg und Reinfurth aufgefunden ist. Das Glycerin entsteht dabei in solcher Ausbeute, dass es nach einem entsprechenden technischen Verfahren von Connstein und Lüdecke[1]) für die Kriegsindustrie im Grossen gewonnen werden konnte.

Weiter gestattet die Reaktionsskizze sofort ein allgemeines quantitatives Urteil über die beiden Gärführungen. In der normalen, sauren Gärung wird dem Zucker auf dem Wege zur Brenztraubensäure nur Wasserstoff entzogen, der in einem Endprodukt, dem Alkohol, wieder erscheint. Der Zucker wird schliesslich im Sinne der Gay-Lussacschen Gleichung quantitativ in Alkohol und Kohlendioxyd verwandelt. In dem Masse als bei alkalischer Gärung die Endreaktion durch Festlegung des Acetaldehyds verhindert ist, was nicht vollständig erreicht werden kann, verliert der Zucker die dem Acetaldehyd korrelative Menge Glycerin, so dass eine sehr weitgehende quantitative Verschiebung der Ausbeuten eintreten muss.

Die in der Skizze noch verzeichnete Verbindung 7, das Trimethylenglykol $C_3H_8O_2$ ist von Neuberg bei der alkalischen Gärung neben dem Glycerin festgestellt worden. Da Punkt 7 auf der Aussenseite der Strecke Sauerstoff–Glycerin liegt, dürfte das Trimethylenglykol durch fermentative Reduktion, wenn auch sekundär durch Bakterien, aus dem Glycerin hervorgehen, was mit einem früheren Befunde Freunds[2]) übereinstimmen würde. Vielleicht ist auch an diesem Reduktionsprozess, wie in der Skizze angedeutet, aktiver Wasserstoff beteiligt:

$$C_3H_8O_3 + 2H = C_3H_8O_2 + H_2O.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1385 (1919).
[2]) Monatshefte f. Chemie **2**, 636 (1881).

Die chemische Forschung bemüht sich in steigendem Masse, die chemischen Vorgänge der Natur in ihrer Aufeinanderfolge und gegenseitigen Verkettung zu erkennen. Zur Erreichung des Zieles muss sich wohl in allen schwierigeren Fällen die grundlegende und oft langwierige Forschungsarbeit mit einem glücklichen, das vorliegende Rätsel lösenden Gedanken paaren. Die Gedankenassoziationen des Forschers müssen eine bestimmte Richtung einschlagen, um das Ziel zu treffen. Soweit wir nun den vorhandenen Mannigfaltigkeiten eine geometrische Zuordnung geben und ihre Gesetzmässigkeiten durch bestimmte Kurven oder gar gerade Linien ausdrücken können, gewinnen wir ein geometrisches Vorbild für die naturgemässen Richtungsbahnen, in welche auch die Gedankenfolge zu lenken ist, um nicht auf die Abwege des naturgesetzlich oder selbst mathematisch Unmöglichen zu geraten. Deshalb ist es für Forschung und Lehre erwünscht, neben der algebraischen Fassung der quantitativen Naturgesetze auch die anschauliche geometrische zur Geltung zu bringen und weiter zu entwickeln.

Die vorstehenden Ausführungen sollen nicht nur einen Beitrag, sondern vor allem eine Anregung in diesem Sinne geben.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.
den 20. November 1919.

Die Bildungsweise der Chlorhydrine.

III. Mitteilung: Temperatur und Isomerenbildung.

Von

L. Smith.

(Mit 1 Kurventafel und 28 Tabellen im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 20.)

A. Über die Bildung von Monochlorhydrin aus Glycerin[1].

In Gemeinschaft mit E. Samuelsson.

1. Einleitung.

Wie in einer früheren Mitteilung[2] berichtet worden ist, hatte der eine von uns (Sm.) gefunden, dass bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycerin je nach der Darstellungsweise Chlorhydrine entstehen, welche verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeiten in alkalischer Lösung zeigen, d. h. Gemische mit wechselnden Mengen α- und β-Isomere sind. Weiter hatte sich ergeben, dass ein im Laboratorium dargestelltes Präparat eine Zusammensetzung hatte, die derjenigen des reinen α-Chlorhydrins nahe kam, während ein Präparat des Handels ein Gemisch mit etwa 25% β-Verbindung war.

Es stellte sich dann die Frage auf: Ist es in irgend einer Weise möglich, die äusseren Bedingungen bei der Bildung von Monochlorhydrin aus Glycerin in der Weise zu ändern, dass ausschliesslich das eine oder das andere Isomere gebildet wird, oder mit andern Worten, wie verschieben sich die Geschwindigkeiten, mit welchen die primäre

[1] Dieser Teil der Arbeit ist in abgekürzter Form früher in „Kemisk-Mineralogiska Föreningens festskrift vid dess 50-års jubileum", Sept. 1918, Lund, C. W. K. Gleerup, veröffentlicht worden.

[2] I. Mitteilung: „Glycerinchlorhydrine", Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 717 (1918); II. Mitteilung: „Propylenchlorhydrine", Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 59 (1918).

und sekundäre Hydroxylgruppe mit Chlorwasserstoff reagieren unter wechselnden Bedingungen? Es war die Erwiderung dieser Frage sowohl von präparativem, als auch von theoretischem Gesichtspunkte aus von Interesse. Denn man dürfte ja hoffen, dass die mit Chlorwasserstoff bei Glycerin gewonnenen Resultate sich auch auf andere Säuren bei ihrer Reaktion mit Glycerin oder vielleicht auch mit Glykolen anwenden lassen sollten, was von Belang wäre in Fällen, wo eine Verschiebung in den Mengenverhältnissen nicht ebenso sicher wie hier bestimmt werden könnte.

Die Untersuchung in der vorliegenden Form kann der Hauptsache nach als abgeschlossen betrachtet werden. Zwar haben wir es nicht erreicht, die beiden Isomeren direkt rein darzustellen, sondern nur das α-Isomere, aber aus guten Gründen, wie später besprochen wird, muss man annehmen, dass die direkte Reindarstellung der symmetrischen Form aus Glycerin gar nicht möglich ist. Zur Verwendung kamen die meisten Methoden sowohl des Laboratoriums als auch der Technik, die letzteren soweit sie durch Patentschriften bekannt und nicht zu kompliziert in der Ausführung waren. Wir haben übrigens die Überlegenheit mancher dieser Methoden gegenüber den gewöhnlichen Laboratoriumsmethoden konstatieren können.

Die Überschrift ist möglicherweise zum Teil irreführend, indem besonders im ersten Teil dieser Arbeit auch andere Versuche als über die Einwirkung der Temperatur gemacht worden sind, so z. B. über Einwirkung von Zeit, Konzentration usw. Da aber im allgemeinen diese wechselnden Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurden, da weiter der Temperatureinfluss am besten und sichersten konstatiert ist, leuchtet die Berechtigung des Titels ein. Auch ist, soweit ich weiss, der hier konstatierte Einfluss der Temperatur nicht früher bei aliphatischen Verbindungen dieser Art gefunden worden, was dann durch den Titel betont wird.

Für die Auswertung für quantitativen Zweck — die genaue Bestimmung der Prozentgehalte der beiden Isomeren in einem vorliegenden Gemische — ist es notwendig gewesen, auch das β-Isomere, das bisher nicht bekannt war, rein zu isolieren und seine Zersetzungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Diese Isolierung ist nach dem Abschluss dieser Untersuchung von dem einen von uns (Sm.) unternommen worden, worüber schon berichtet worden ist[1]). Mit Hilfe dieser Substanz und der reinen α-Verbindung ist dann eine Methode

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 717 (1918).

ausgearbeitet worden, die prozentische Zusammensetzung von Gemischen von Glycerinmonochlorhydrinen graphisch zu bestimmen. Diese Methode ist unten publiziert (siehe Anhang).

2. Die Untersuchungsmethoden.

Die bei den verschiedenen Synthesen erhaltenen Produkte wurden in der folgenden Weise untersucht.

Durch Destillation in Vakuum (10—12 mm) unter Verwendung eines Aufsatzes nach Wurtz wurde zuerst ein Rohgemisch zwischen etwa 110—150° erhalten. Diese Fraktion enthält die Totalmenge[1]) des entstandenen Chlorhydrins und ist meistens annähernd rein: das Gewicht derselben wird im folgenden als „Ausbeute" bezeichnet. Durch erneute Destillation mit gleichen Mengen Vorlauf und Rückstand (damit die Proportionen zwischen den verschiedenen Isomeren sich nicht wesentlich verschieben) wurde zuletzt das zu untersuchende Präparat erhalten. Die Siedepunkte sind nicht angegeben, da es unmöglich ist, dieselben so genau zu bestimmen, dass sie von Bedeutung werden, wenn es darauf ankommt, die Zusammensetzung des Gemisches zu beurteilen. Die Reinheit des Präparates, die hier mit besonderer Sorgfalt geprüft werden musste, weil Zersetzungen durch Überschuss von Salzsäure oft eintreten, kann dagegen vorzüglich durch den Siedepunkt kontrolliert werden[2]). Sie wurde weiter durch doppelte Chlorbestimmung kontrolliert und schliesslich durch die „kinetische Analyse", welche in gewissen Fällen die Entdeckung von Verunreinigungen im Gemische gestattet (siehe auch unten). Die Prinzipien der „kinetischen Analyse" sind in der schon zitierten Mitteilung I und eine Abänderung derselben auch später[3]) beschrieben worden. Hier daher nur folgendes in Kürze.

Versucht man für ein Gemisch von Substanzen den Geschwindigkeitskoeffizienten zu berechnen, so resultiert keine „Konstante", die Koeffizienten nehmen im Laufe der Reaktion ab. Indessen kann ein solcher Koeffizient doch als ein Kennzeichen eines bestimmten Gemisches dienen, wenn nur für die Festlegung desselben ein be-

---

[1]) Der eine von uns (Sm.) hat später gefunden, dass bei den Synthesen regeneriertes Glycerin nicht unbedeutende Mengen Chlorhydrin enthält. Die „Ausbeuten" sind also etwas kleiner als die wirklich in Reaktion getretenen Mengen, und zwar sollen die niedrigsten „Ausbeuten" am meisten erhöht werden, um den richtigen Wert anzugeben.

[2]) Bei 11 mm ungefähr 115—116°.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 59 (1918).

stimmter Zersetzungsgrad gewählt wird. Besser als wie früher $t = 0$ (t = Zeit) zu extrapolieren ist es, z. B. bei 50% der Zersetzung den Koeffizienten zu berechnen. Hier werden nämlich die Fehler ein Minimum.

Die Zersetzung wurde mit Baryt bei 25·0° vorgenommen und überall mit äquivalenten Mengen von Base und Chlorhydrin (Konzentrationen 0·012—0·014). Für jedes Präparat wurden zwei Serien ausgeführt mit vier Bestimmungen in jeder, wobei die Werte von x bei $x = \frac{a}{5}$ bis $\frac{4a}{5}$ lagen. In beiden wurde dann der Koeffizient für $x = \frac{a}{2}$ graphisch abgeleitet und schliesslich das Mittel genommen[1]). Möglicherweise könnte bemerkt werden, dass die genaue Festlegung des Koeffizienten $x = \frac{a}{2}$ am besten durch einige Bestimmungen genau in der Nähe dieses Punktes geschehen würde. Die Kenntnis des totalen Verlaufs der Kurve für den Koeffizienten ist indessen, wie oben betont wurde, oft wertvoll, da sie zeigen kann, inwieweit man wirklich die vermutete Verbindung in den Händen hat. Von einem solchen Falle, wo die Analyse ziemlich gut stimmte, aber eine beträchtliche Verunreinigung vorlag, siehe L. Smith, Die Propylenchlorhydrine, loc. cit.[2]).

Die Tabellen werden nur selten in extenso angeführt, nur die mittleren Koeffizienten bei dem Zersetzungsgrade 50% (K_{50}). Die Übereinstimmung zwischen den Parallelserien ist im allgemeinen gut (1—2% Abweichung).

In den Tabellen bedeuten:

a die Anfangskonzentration von Chlorhydrin (Mol),
b die Base (Grammäquivalent),
x die Normalität des Chlorids (= zersetzte Menge des Chlorhydrins),
t die Zeit in Minuten,
V das Volumen der Lösung,

[1]) Ein wenig willkürlich ist ja auch ein graphisches Interpolieren. Eine Stütze hat man doch hierbei in dem Umstande, dass im Beginn, wo immer bei genügendem Überschuss an α-Verbindung diese vor allem zersetzt wird, die Kurve beinahe dieselbe Neigung wie für reine α-Verbindung haben muss.

[2]) Ein gleichzeitiger Gehalt an Dichlorhydrin, welches oft nebenbei gebildet wird, und eine chlorfreie Verunreinigung (z. B. Wasser) wird durch die gewöhnliche Analyse nicht immer angezeigt, leicht durch die „kinetische Analyse".

K den bimolekularen Koeffizienten des Gemisches (von $t = 0$ berechnet).

Temperatur überall gleich 25·0°.

3. Die Synthesen.

Um den Überblick über das Versuchsmaterial leichter zu machen, werden die Synthesen in Übersichtstabellen zusammengeführt. In Tabelle I sind sie nach der Temperatur geordnet, in dieser liest man also die Einwirkung von verschiedenen Versuchsbedingungen bei derselben Temperatur ab; die zweite ist nach Gleichheit der Versuchsbedingungen geordnet, und in dieser sollte demnach die Temperatureinwirkung besser zutage kommen. Da aber nicht alle Tatsachen in den Tabellen aufgenommen werden können, werden nachher einige Bemerkungen hinzugefügt oder bei praktisch wichtigen Synthesen eine Beschreibung gegeben.

Die Bedeutung der Ziffern in den verschiedenen Kolumnen ist im allgemeinen ohne weiteres klar: „Wassergehalt" bedeutet % Wasser im Glycerin, „Chlorwasserstoff": Gewichtsvermehrung in Gramm beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff, wenn das Gefäss mit Rückflusskühlung versehen war, „Salzsäure": konz. rauch., „Katalysator" = Bernsteinsäure in % des Gewichts von wasserfreiem Glycerin, „Zeit": Stunden, „Ausbeuten": zu fünf abgerundet. Unter „Druck" wird schliesslich mit D angegeben, dass die Reaktion in geschlossenem Gefässe ausgeführt worden ist. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf $^1/_2$ Mol wasserfreies Glycerin, die von uns am häufigsten benutzte Menge[1]).

Die in der letzten Kolumne aufgezeichneten Mittel der Koeffizienten K_{50} sind ein Mass für den Gehalt an β-Isomerem. K_{50} beträgt für reine α-Verbindung 11·0—11·1, für β-Verbindung 0·8[2]), wenn von $t = 0$ gerechnet wird. Je niedriger K_{50} für ein Gemisch, je mehr enthält es von der symmetrischen Form. Dabei ist ein Unterschied von 0·2 grösser als die Versuchsfehler bei der kinetischen Bestimmung. Die Fehler bei Destillation usw. sind auch nicht sehr gross, so z. B. wurde bei späteren (Sm.) Wiederholungen der Synthese 17 ($K_{50} = 9·0$) mit sehr grossen Mengen Substanz in guter Übereinstimmung der Wert $K_{50} = 9·1$ gefunden. Man vergleiche indessen die Vorbemerkung zur „Zusammenfassung" unten!

[1]) In einigen Fällen beträchtlich mehr. Bei kleinen Ausbeuten.

[2]) L. Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie.

Aus K_{50} lässt sich leicht bis zu 15% β-Isomere (also in allen Synthesen in Tabelle I, ja sogar bis 20%, aber dann weniger genau) der Gehalt an diesem gut berechnen[1]). Man subtrahiert K_{50} von 11·0 und multipliziert die Differenz mit 7·5. Das Resultat gibt den Prozentgehalt direkt an. Die vollständige Kurve für den Zusammenhang zwischen K_{50} und Gehalt ist unten gegeben.

Übersichtstabelle I.

Nummer	Temperatur	Wassergehalt	Chlorwasserstoff[2])	Salzsäure	Druck	Katalysator	Zeit	Ausbeute	Chlorgehalt[3])		K_{50}		Mittel
									I	II	I	II	
1	*C*: *a* 18°	0	18			2	30	40	32·03	32·01	11·05	11·15	11·1
2	60—70°	0	23·5			2	8	70	32·18	32·26	10·8	10·9	10·85
3	60—70°	23	30			2	9	55	31·92	32·04	10·6	10·55	10·6
4	100°	9	13		*D*		100	35	32·27		10·15	10·10	10·10
5	100°	9		54	*D*		39	15	31·95	31·92	9·9	9·85	9·9
6	100°	9		54	*D*		118	20	32·08	32·06	9·7		9·7
7	*C*: *a* 113°	9	Langsam	75			60	40	32·00	32·11	9·5	9·6	9·55
8	*C*: *a* 115°	9		77			15	10	32·00		9·3		9·3
9	120°	0	19·5			2	2·5	65	32·08	32·13	10·7	10·5	10·6
10	120—125°	0	17·6			(2)	6	55	32·14	32·24	10·25	10·15	10·2
11	115–125°	0	Lebhaft				8	60	32·20	32·22	10·25	10·25	10·25
12	120°	23	„				10	45	32·09	32·02	9·55	9·6	9·6
13	120°	9		54	*D*		5	35	32·18	31·91	9·4	9·5	9·45
14	120°	9		54	*D*		8	30	32·12	31·97	9·65		9·65
15	120°	9		54	*D*		15	35	31·95	31·97	10·15	10·05	10·1
16	120°	9		75	*D*		2¼	10	31·73		8·9–9·0		8·9–9·0
17	120°	9		75	*D*		5	40	32·09	32·13	9·05	9·0	9·0
18	120°	9		75	*D*		15	25	31·96	32·04	9·95	9·95	9·95
19	120°	50		75	*D*		5	30	32·18	32·21	9·25	9·2	9·2
20	142—145°	60		76	*D*		2	20	31·88	31·88	9·55	9·55	9·55
21	155°	0			Vak.			20	32·02	32·04	10·0	10·0	10·0
22	100°	0	S_2Cl_2				8	55	32·06	31·97	10·2	10·3	10·25
23	120°	0	S_2Cl_2				2½	55	32·02	31·91	10·3	10·3	10·3

Die Untersuchung beansprucht keine Vollständigkeit: erstens wurde eigentlich nur die Reaktion Chlorwasserstoff-Glycerin bearbeitet, weiter konnte nicht jede Versuchsbedingung bei grösstmöglicher Anzahl Temperaturen untersucht werden. Eine Grenze wurde hier auch gezogen oft einerseits durch die Trägheit der Reaktion bei niederen Temperaturen, andererseits durch die bei höheren Temperaturen stattfindenden

[1]) Wir haben eine gleichartige, nicht so genaue Rechenweise früher angegeben (Kem.-Mineral. Föreningens festskrift loc. cit.).

[2]) Theoretische Menge 18 g.

[3]) Berechnet 32·09%.

Zersetzungen. Schliesslich hatten wir auch nebenbei den Wunsch, diejenigen Synthesen besonders zu studieren, in welchen die relative Menge β-Verbindung am grössten war.

Übersichtstabelle II.

Nummer	Wassergehalt	Katalysator	Chlorwasserstoff	Salzsäure	Druck	Zeit	Ausbeute	Temperatur	K_{50} Mittel
1	0	2	18			30	40	$C:a$ 18°	11·1
2	0	2	23·5			8	70	60—70°	10·85
9	0	2	19·5			2·5	65	120°	10·6
10	0	(2)	17·6			6	55	120—125°	10·2
11	0		Lebhaft			8	60	115—125°	10·25
21	0				Vak.		20	155°	10·0
22	0		S_2Cl_2			8	55	100°	10·25
23	0		S_2Cl_2			2·5	55	120°	10·3
3	23	2	30			9	55	60—70°	10·6
4	9		13		D	100	35	100°	10·10
12	23		Lebhaft			10	45	120°	9·6

Bemerkungen zu den Übersichtstabellen.

Synthese 1. Die Bernsteinsäure wurde durch Erwärmen gelöst, aber in der Kälte schied sich ein Teil derselben aus. Die Einleitung von Chlorwasserstoff wurde in zwei Perioden vorgenommen mit etwa eintägiger Pause. Die Methode mit schwachen Säuren als Katalysatoren ist patentiert[1]. In der Literatur findet man keine Angaben über Temperatur. Die Zersetzungstabellen werden hier angeführt.

Tabelle 1.

$a = b = 0{\cdot}01368$. $V = 69{\cdot}57$ ccm.

t	x	K	%
2	0·00323	11·30	23·6
5	0·00595	11·24	44·5
12	0·00879	10·95	64·2
30	0·01119	10·95	81·8
		$K_{50} = 11{\cdot}15$	

Tabelle 2.

$a = b = 0{\cdot}01393$. $V = 69{\cdot}78$ ccm.

t	x	K	%
2	0·00330	11·16	23·7
5	0·00613	11·27	44·0
12	0·00902	10·99	64·7
31	0·01147	10·79	82·3
		$K_{50} = 11{\cdot}05$	

[1] Boehringer und Söhne, Chem. Zentralbl. I, 1655 (1908).

Das erhaltene Produkt muss ein reiner Körper sein, die Konstanten sind praktisch untadlig mit einer geringen Abnahme, wie oft bei indifferenten Chlorhydrinen.

Zum Vergleich machten wir eine vergleichende Bestimmung mit aus Epichlorhydrin und Salzsäure[1]) dargestelltem Körper, welcher ja reine α-Verbindung sein sollte. Analyse: $Cl = 31{\cdot}96\,\%$; $31{\cdot}95\,\%$.

Tabelle 3.

$a = b = 0{\cdot}01428$. $V = 70{\cdot}06$ ccm.

t	x	K	%
2	0·00347	11·22	24·3
5	0·00625	10·90	43·7
12	0·00930	10·90	65·2
30	0·01170	10·59	81·9
		$K_{50} = 11{\cdot}0$	

Die Paralleltabelle ergab $K_{50} = 11{\cdot}05$ (etwas unsicher). Die Abweichungen zwischen Tabelle 1 und 2 einerseits und Tabelle 3 sind von der Grösse der Versuchsfehler.

Welche von diesen Synthesen man bei Darstellung von α-Monochlorhydrin wählen soll, ist schwer zu sagen. Die erstere beansprucht mehr Zeit, ist aber sehr bequem in der Handhabung, da man nur einen langsamen Strom trockenen Chlorwasserstoff durch das Glycerin leitet.

Synthese 2. Die Reaktionswärme bei der Einleitung (8 Std.) ist genügend, um die Temperatur bei 60—70° zu halten; stand dann über Nacht bei Zimmertemperatur.

Synthese 3. Die zwei letzten Stunden wurde die Temperatur auf 100° erhöht.

Synthese 4. Nach M. Hanriot[2]). Handelsglycerin wurde erst bei etwa 60° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Hanriot hat aus diesem Produkt ein Chlorhydrin isoliert, welchem er die symmetrische Konstitution zuschreibt.

Synthese 7 und 8. Mit Rückflusskühler, durch dessen Entfernung dann und wann der Siedepunkt[3]) konstant gehalten wurde.

Synthese 10. Hier war der „Katalysator" konz. Schwefelsäure.

---

[1]) Über die Darstellung siehe L. Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie, loc. cit., Mitteilung I.

[2]) Ann. Chim. Phys. [5], **17**, 72 (1879).

[3]) Im allgemeinen wurden Bäder zur Erhitzung benutzt oder Autoklave.

Synthese 11. Kein Rückflusskühler, um das Wasser nicht zurückzuhalten. Methode etwa nach J. Nivière[1]).

Synthese 12. Rückflusskühler, um das Wasser zurückzuhalten. Man vergleiche auch die beiden mittleren Koeffizienten in 11 und 12! Bei Gegenwart von Wasser ist also die im Schlussprodukt vorhandene Menge β-Verbindung grösser, aber es mag dahinstehen, ob dieses davon abhängt, dass dieselbe in 12 relativ schneller gebildet wird oder in 11 relativ schneller zerstört wird (vgl. die Synthesen mit konz. Salzsäure in Vakuum).

Synthese 13—20. Die Deutsche Sprengstoff-Aktiengesellschaft hat eine Methode ausgearbeitet, um Monochlorhydrin mit konz. Salzsäure bei 120° in Autoklaven darzustellen[2]). Wir haben wahrscheinlich nicht die richtigen Bedingungen treffen können, da die Ausbeuten schlechter sind als die angegebenen, auch wenn man darauf Rücksicht nimmt, dass das Glycerin grösstenteils zurückgewonnen werden kann. — Die Einwirkung der Zeit ist gewiss Zersetzungen zuzuschreiben, denn die Ausbeuten nehmen gleichzeitig mit dem Gehalt an α-Verbindung ab (jedenfalls nicht zu, Ausbeuten immer zu fünf abgerundet). Verkohlung tritt hier immer ein.

Synthese 21. Chlorwasserstoff wurde in Vakuum eingeleitet, wobei Chlorhydrin überdestilliert. Die sehr kleine Ausbeute ist dem Umstande zuzuschreiben, dass wir keinen Dephlegmator benutzten, so dass das zuerst überdestillierte Produkt aus etwa $^2/_3$ Glycerin bestand. Synthese nach R. Nahnsen[3]).

Synthesen 22 und 23. Wir fanden nachher, dass eine Methode mit Schwefelchlorür bei 60—70° in der Technik benutzt war[4]). Bei Synthese 22 wurden die beiden Flüssigkeiten gemischt und dann erwärmt, in 23 das Schwefelchlorür im Laufe von 1—2 Stunden langsam zugetröpfelt. Nach beendigter Reaktion wurde das Gemisch in Wasser gegossen, und der nach einiger Zeit erstarrte Schwefel abfiltriert. Bei der ersten Destillation im Vakuum erhält man eine von abgeschiedenem Schwefel trübe Flüssigkeit. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit einem Tropfen Quecksilber, welches sogleich den Schwefel aufnimmt. Nach Filtrieren und nochmaliger Destillation erhält man sogleich ein reines Produkt. Die Entfernung des Schwefels hat in der Technik viele Mühe gekostet, wie aus Patentschriften auszulesen ist.

[1]) Bull. Soc. Chim. France [4], 13, 893 (1913).
[2]) Chem. Zentralbl. I, 774 (1907).
[3]) Chem. Zentralbl. I, 348 (1913), Patent.
[4]) Deutsche Sprengstoff-Aktiengesellschaft, Chem. Zentralbl. II, 1218 (1908).

Die hier benutzte Methode ist für den Zweck des Laboratoriums ausgezeichnet.

Mehrere Synthesen — im besonderen bei Gegenwart von viel Wasser — bei 100° und 120° oder noch höher waren ohne Erfolg. Wir erhielten beinahe keine Ausbeuten.

Das Chlorhydrin des Handels wurde oben erwähnt. Ein Präparat von Kahlbaum[1]) hatte ergeben $K_{50} = 7{\cdot}3$. Diese Firma konnte leider nicht mehr diese Verbindung liefern, von Th. Schuchardt bekamen wir dagegen ein α-Chlorhydrin, welches aus den bei der kinetischen Analyse resultierenden Koeffizienten $K_{50} = 10{\cdot}4$ und $10{\cdot}5$ sich als beinahe reines α-Isomeres mit nur 4% β-Verbindung zeigte[2]). Diese Verschiedenheiten in der Zusammensetzung können ja einerseits aus den Methoden, andererseits aus beim Fraktionieren entstandener teilweiser Trennung der Isomeren erklärt werden.

4. Zusammenfassung.

Die Übersichtstabelle liefert selbst die beste Zusammenfassung. Wir möchten nur einige Tatsachen hervorheben, die uns mehr beachtenswert scheinen, dabei indessen betonend, dass die Verhältnisse natürlich ziemlich kompliziert liegen, warum der zu besprechende wahrnehmbare Einfluss von verschiedenen Faktoren vielleicht nur scheinbar ist, indem mehrere und auch unbekannte Faktoren ihre Wirkung addieren können. Dies gilt vor allem bei erhöhter Temperatur, wo auch Zersetzungen von einmal gebildetem Körper eintreten. Man muss auch bedenken, dass die Versuche nicht gerade zahlreich sind im Vergleich zur Zahl der Möglichkeiten, die Reaktionsbedingungen zu variieren.

Aus der Übersichtstabelle geht dann hervor:

1. Je niedriger die Temperatur gehalten wird, je mehr wird von der α-Verbindung gebildet, welche bei Gegenwart von Wasser von Anfang an am besten bemerkbar wird. Erhöhte Temperatur wirkt in der entgegengesetzten Richtung; indessen hier nur bis zu einer gewissen Grenze, was wahrscheinlich durch Nebenreaktionen zu erklären ist[3]).

---

[1]) L. Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie, Mitteilung I, loc. cit.

[2]) $Cl = 32{\cdot}11\%$; $32{\cdot}16\%$.

[3]) Dass bei Abwesenheit von Wasser im Reaktionsgemisch auch bei sehr erhöhter Temperatur keine wesentliche Erhöhung des Prozentes von β-Verbindung eintritt, zeigt Versuch 21 (keine Zersetzungen!).

Mit andern Worten: Die Geschwindigkeit, mit welcher Chlorwasserstoff die sekundär gebundene Hydroxylgruppe angreift, hat also einen grösseren Temperaturkoeffizienten als die „isomere" Reaktion. — Bei Gegenwart von Bernsteinsäure ist jedoch der Reaktionsmechanismus ein anderer, und dieser hätte zwar sein eigenes Kapitel verdient. Es lässt sich indessen denken, dass dieses Problem leichter in anderem Zusammenhange angegriffen wird.

2. Gegenwart von Bernsteinsäure — und wahrscheinlich auch von anderen derartigen Katalysatoren — befördert auch die Entstehung des genannten Isomeren, während Wasser, das verzögernd wirkt, die Konzentration des β-Isomeren erhöht. Die Katalyse durch Temperaturerhöhung und durch Bernsteinsäure stehen also im Gegensatz zueinander.

3. Bei den Temperaturen, wo die β-Verbindung in absehbarer Menge gebildet wird, zerfällt sie auch ziemlich rasch und zwar mit grösserer Geschwindigkeit als das Isomere. Vgl. die Synthesen 13—15 und 16—18.

4. Es ist möglich, aus Glycerin und Chlorwasserstoff vollkommen reines α-Monochlorhydrin darzustellen. Die Ausbeute war zwar nach Synthese 1 nur 40% der theoretischen, es dürfte aber keine Schwierigkeit bieten dieselbe zu erhöhen, wenn man nur das Gemisch längere Zeit stehen liesse. Andererseits wird bei der Destillation das unveränderte Glycerin regeneriert, und wahrscheinlich wegen der niedrigen Temperatur, bei welcher die Reaktion von statten geht, in quantitativer Menge.

5. Das höchste hier erreichte Prozent β-Verbindung ist 15 (ohne Fraktionieren). Es scheint nicht ausgeschlossen, dass man durch genaue Festlegung der günstigen Reaktionsbedingungen hier noch weiter kommen könnte. Es hat uns indessen hierzu an Zeit gefehlt. Vielleicht ist die Aufgabe eben hier wegen des gefundenen geringen Maximalgehalts undankbar.

6. Die beste Methode, um im Laboratorium α-Glycerinmonochlorhydrin von annähernder Reinheit (etwa 1% β-Verbindung) zu erhalten, scheint die Synthese 2 zu sein, da sie viel schneller verläuft als 1. Wenn man nicht allzu grosse Forderungen an die Einheitlichkeit stellt, kann eine bequemere Methode als 9 kaum denkbar sein.

Sehr verwendbar für die Darstellung von „Glycerinmonochlorhydrin" sind die Synthesen 13, 22 und 23. Die Entfernung von Wasser, was unter vermindertem Druck geschehen soll, nimmt nur hier etwas mehr Zeit in Anspruch.

B. Über die Addition von Chlorwasserstoff an Glyceringlycid.

1. Einleitung.

K. Krassusky[1]) hat gezeigt, dass beim Erhitzen mit Wasser in saurer Lösung sowohl Chlorhydrine als Glycide sich in Aldehyde und Ketone umlagern, und dabei auch wahrscheinlich gemacht, dass die Umlagerung der Chlorhydrine über eine intermediäre Bildung von Glyciden vor sich geht. Enthält aber nun die Lösung, wie bei den im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Versuchen, einen starken Überschuss an Chlorwasserstoff, so leuchtet sogleich folgende Möglichkeit ein: die Halogenhydrine spalten zuerst Chlorwasserstoff ab, die gebildeten Glycide addieren wiederum dieses, vielleicht teilweise in umgekehrter Weise, wodurch das isomere Chlorhydrin gebildet werden kann. Hierdurch liesse sich in anderer Weise als oben (S. 701) die Verschiebung in den relativen Mengen der Isomeren mit wechselnden Bedingungen erklären; d. h.: α-Chlorhydrin könnte auch bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Wasser primär allein gebildet werden, um dann sekundär in β-Chlorhydrin überzugehen. Wenn auch diese Annahme wegen der Resultate in Synthese 13—18 (im Beginn findet man die relativ grösste Menge β-Verbindung) nicht wahrscheinlich scheint, so lässt sie sich wegen der möglichen Kompliziertheit der Reaktion andererseits nicht mit Bestimmtheit verneinen, wenn nämlich nicht zuerst gezeigt worden wäre, dass bei erhöhter Temperatur das Chloratom bei der erwähnten Addition von Chlorwasserstoff zum Glycid ausschliesslich in α-Stellung geht. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt es zu etwa 10%[2]) in β-Stellung ein.

Aus dem Gesagten geht der Zusammenhang zwischen den beiden Abschnitten dieser Arbeit unmittelbar hervor[3]).

Die Addition von Chlorwasserstoff an Glycid geht ausserordentlich schnell von statten bei gewöhnlicher Temperatur. Zersetzungen treten nicht ein, und das einzige Produkt, welches durch Destillation isoliert werden kann, ist Monochlorhydrin. Dies nach meinen frühzeitigeren Erfahrungen von dieser Reaktion.

Man dürfte also hoffen, die eventuell erhaltenen Resultate eindeutig benutzen und wegen der Heftigkeit der Reaktion auch bei tiefen Temperaturen arbeiten zu können.

---

[1]) Chem. Zentralbl. I, 628 (1902); II, 19 (1902).

[2]) L. Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie, Mitteilung I, loc. cit.

[3]) Dass auch hier andere Produkte als Chlorhydrine entstanden, ist ja wahrscheinlich; sie gingen indessen mit den Wasserdämpfen über.

Da keine anderen Produkte gebildet werden, konnte die Arbeitsweise vereinfacht werden: K_{50} für das reine Chlorhydringemisch wurde nur in einer Serie bestimmt und zur Kontrolle eine einzelne Geschwindigkeitsmessung mit einer neuen Lösung gemacht. Damit man die Genauigkeit der Resultate beurteilen kann, werden die Tabellen in extenso angeführt.

Zu dem hier in Frage stehenden Thema gehören wohl kaum einige Beobachtungen über die Synthese des Glycids, die unten beschrieben werden. Sie beleuchten indessen die Frage von der Additionsfähigkeit der Glycide in alkalischer Lösung und haben ein Interesse für die Synthese von Glyciden überhaupt.

2. Über die Synthese des Glyceringlycids.

Das Glyceringlycid war lange Zeit eine schwer zugängliche Substanz: bei der Synthese aus Monochlorhydrin und Basen resultierten grösstenteils dickflüssige Öle. Einen Fortschritt repräsentierte die Methode Bigots[1]), die von J. Nivière[2]) in bezug auf die Ausbeute wesentlich verbessert wurde (Natrium und Chlorhydrin in ätherischer Lösung). Besonders einfach konnte indessen J. Nef[3]) dasselbe synthetisieren.

Seine Darstellungsmethode ist in Kürze: Man lässt ein Gemisch von Chlorhydrin und gew. Alkohol zu einer alkoholischen Ätzkalilösung fliessen (Ätzkali in etwa theoretischer Menge); nach 14 Stunden wird vom Chlorkalium abfiltriert und in Vakuum destilliert (Ausbeute 67 %).

Bei grösseren Mengen ist Nefs Methode durchaus überlegen wegen ihrer Einfachheit. Merkwürdigerweise wurden indessen bei meinen ersten Versuchen, dieselbe zu benutzen, die Ausbeuten sehr gering, und war die Ursache dieses Übelstandes, wie ich schliesslich fand, ganz einfach der Umstand, dass mit der von Nef angegebenen Arbeitsweise das Chlorhydrin immer in Überschuss vorhanden sein muss, d. h. Ätzkali bedeutet wohl das Handelsprodukt. Einige Synthesen zeigten, dass auch in schwach alkalischer Lösung der Ring leicht aufgespalten wird, und zwar vor allem bei der Destillation. Neutralisiert man nur vor der Destillation, kann man ebensogut mit der theore-

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [6], **22**, 481 (1891).
[2]) Compt. rend. **156**, 1777 (1913).
[3]) Lieb. Ann. **335**, 231 (1904).

tischen Menge Alkali oder noch mehr[1]) arbeiten. So erhielt ich in zwei Parallelversuchen (theoretische Menge Kaliumhydroxyd, Zeit 15 Stunden) ohne Neutralisieren vor der Destillation 35% und nach Neutralisieren etwa 65% Ausbeute.

Die Synthese kann auch mit Erfolg in methylalkoholischer Lösung ausgeführt werden, wodurch die Alkoholmenge herabgesetzt werden kann. Zwei Versuche wurden ausgeführt, um auch hier den Alkalieinfluss zu beleuchten (Kaliumhydroxyd: 5% Überschuss; totale Menge Chlorhydrin: 1 Mol). I: nach $2^1/_2$ stündigem Stehen wurde $^1/_{10}$ Mol Salzsäure hinzugefügt (Reaktion noch schwach alkalisch) und dann destilliert; Ausbeute etwa 60%. II: nach 18 Stunden wurde $^1/_{25}$ Mol Salzsäure hinzugesetzt; Ausbeute = 0.

Im letzten Falle aber gingen zwischen 110—120° (12 mm) 25 g eines chlorfreien Körpers mit süssem Geruche über, welcher nach seinem Siedepunkt und Molekulargewicht (gef. 103; ber. 106) α-Monomethylin[2]) sein muss: $CH_2OH.CHOH.CH_2OCH_3$, daneben auch grosse Mengen undestillierbare, zähe Flüssigkeiten. Wie schnell Äthylalkohol addiert wird, wurde nicht untersucht.

Noch einfacher und schneller ist folgendes Verfahren: 1 Mol Chlorhydrin wird in 250 ccm gew. Alkohol gelöst, wonach unter Turbinieren langsam eine Lösung von 1 Mol Natronhydrat (einige Prozente mehr als die theoretische Menge) in 100 ccm Wasser zugesetzt wird. (Man kühlt mit Wasser, wenn nötig, damit die Temperatur nicht über diejenige des Zimmers steigt.) Nach $^1/_2$ Stunde (nach Beendigen des Zusatzes) wird das ausgeschiedene Salz abfiltriert, die Lösung neutralisiert und im Vakuum destilliert. Bei einem Versuch mit 0·2 Mol wurde die Ausbeute 50%, da bei grösseren Quantitäten indessen aus dem Vorlaufe nicht unbedeutende Mengen Glycid sich isolieren lassen, kann man auch hier mit der von Nef angegebenen Ausbeute rechnen.

Dass der Cyklopropanring besonders leicht von Alkoholat gespalten wird, fanden neuerdings E. Kohler und T. Davis[3]). D. Runciman Boyd und E. Rob. Marle[4]) studierten die analoge Addition von Phenolaten an Olefinoxyden. Schliesslich hat Rothner[5]) gefunden, dass

---

[1]) Man hat es nicht nötig, Überschuss an Alkali zu nehmen, da hierdurch die Ausbeute nicht wesentlich gesteigert wird; möglicherweise am besten die theoretische Menge. Die Reaktion ist nach einigen (2—4) Stunden praktisch beendigt.

[2]) A. Grün und F. Bockisch, Berl. Ber. **41**, 3465 (1908).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 992 (1919).

[4]) Journ. Chem. Soc. London **105**, 2117 (1914).

[5]) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss., Mat. Naturw. Kl. **103**, 2 Abt. C.

auch verdünnte Alkalien polymerisierend auf Äthylenoxyd wirken, besonders bei Erwärmen (50—60°), aber auch bei gewöhnlicher Temperatur bei einigem Stehen. Andererseits hat man geglaubt, dass die Neigung zur Ätherbildung bei den Glykolen und beim Glycerin ganz besonders auf Äthylenglykol beschränkt sei[1]).

Wenn man die hier angegebenen Vorsichtsmassregeln innehält, ist wahrscheinlich die Synthese mittels Alkali in alkoholischer (bzw. alkoholisch-wässeriger) Lösung bei der Darstellung von Glyciden überhaupt verwendbar, wenn nur das Glycid vom Alkohol zu trennen ist. Hierbei muss je nach der Empfindlichkeit gegenüber Alkali der Überschuss dieses geregelt werden: z. B. im Laufe der Destillation, wo immer, der inversen Reaktion zufolge, die Hydroxylionkonzentration ansteigt, durch Hinzufügen von Säure dann und wann (oder durch Zufügung eines geeigneten Puffergemisches). Jedenfalls ist das Additionsvermögen des Glycidringes in saurer und alkalischer Lösung ein vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus sehr interessantes Problem.

3. Synthesen des Glycerinmonochlorhydrins.

Die Addition wurde vorgenommen teils mit Glycid, teils mit Chlorwasserstoff in Überschuss. Im ersten Falle wurde gasförmiger Chlorwasserstoff in Glycid, entweder ohne oder mit Lösungsmittel (Äther), im zweiten Falle wurde das Glycid zu überschüssiger Lösung von Chlorwasserstoff (in Äther oder Wasser) gesetzt; für jede Behandlungsweise bei einer Serie von Temperaturen.

Die Temperaturen wurden zwischen — 75° und + 140° variiert. Die ausserordentliche Heftigkeit der Reaktion macht es doch im besonderen bei den höheren Temperaturen unsicher, ob die Reaktion sich tatsächlich bei der im Gemisch vom Thermometer angeze gten Temperatur vollständig vor sich geht. Beim Eintreten einer Gasblase oder Hinzutropfen der reagierenden Flüssigkeit entsteht auch bei stetigem Rühren eine lokale — wenn auch sehr begrenzte — Temperaturerhöhung, und es entsteht dann die Frage: zu welchem Betrage reagieren die Substanzen bei der erhöhten Temperatur?

Durch genügende Verdünnung und intensive Rührung kann möglicherweise die Reaktionstemperatur auch auf einen Grade genau — bis etwa Zimmertemperatur — bestimmt werden. Hier wollte ich nur die Temperaturabhängigkeit sicher konstatieren, den maximalen Be-

[1]) J. Nef, Lieb. Ann. **335**, 311 (1904).

trag derselben annähernd bestimmen und daneben über den Einfluss der Versuchsbedingungen ein wenig orientiert werden[1]). Da indessen die Behandlung innerhalb jeder Serie gleichförmig ist, tritt eine sehr gute Regelmässigkeit und in der Tat auch grobe quantitative Übereinstimmung hervor.

Hier folgen zuerst kurze Beschreibungen der Synthesen. Die Ausbeuten (= Rohdestillat in Gramm) sind wohl wegen der benutzten ziemlich kleinen Mengen (etwa 10 g Glycid) etwas zu erhöhen. Danach folgen die Zersetzungstabellen.

a) Überschuss von Glycid vom Anfang an.

α) Einleitung von Chlorwasserstoff in reines Glycid.

Synthese 1. Temperatur — 15—18°. Trockener Chlorwasserstoff sehr langsam, zuerst über ($2^1/_2$ Std.), dann in Glycid (2 Std.). Gewichtsvermehrung etwa 90% der theoretischen. Stand noch 2 Std. in Kälte. Ausbeute: 50%. *Cl*: 32·07%. (Reinigung folgte wie im vorigen Abschnitt beschrieben.)

Synthese 2. Temperatur 100°. Wie 1, aber rascher Gasstrom. Gewichtsvermehrung 80% der theoretischen (nach 28 Min.). Reaktionsprodukt schwach gelb. Ausbeute: etwa wie in 1. *Cl*: 32·00%.

Synthese 3. Temperatur 140—145°. Ziemlich rascher Gasstrom in das Glycid. Wenn etwa 60% der theoretischen Menge Gas absorbiert waren ($^3/_4$ Std.), trat plötzlich Gelbfärbung ein, und die Gewichtsvermehrung war praktisch zu Ende. Auch in Synthese 1 und 2 geben 90% und 80% die (praktisch genommen) grösstmögliche Vermehrung an. Reaktionsgemisch bei Ende braun gefärbt, aber noch durchsichtig. Ausbeute 50%. *Cl*: 31·96%.

β) Einleitung von Chlorwasserstoff in Glycidlösung.

Synthese 4. Temperatur — 76°. Glycid gelöst in etwa seinem vierfachen Gewicht Äther; im Dewargefäss mit fester Kohlensäure im Gemisch. Gaseinleitung $1^1/_4$ Std. Stand bei — 75° noch 9—10 Std., damit die Reaktion bei der niedrigen Temperatur sich vollziehen sollte. Der Chlorwasserstoff war bei Ende in Überschuss. Ausbeute: 80%. *Cl*: 32·13%.

---

[1]) Der Einfluss solcher Versuchsbedingungen wie Konzentration, Lösungsmittel usw. muss zuerst bekannt sein, ehe man zu genauen Temperaturmessungen schreiten kann.

Synthese 5. Temperatur — 76°. Glycid gelöst in dem sechsfachen Gewicht Äther. Ein Gemisch von Chlorwasserstoff (eine Blase pro Sek.) und Kohlensäure (3—4 mal schneller) wurde eingeleitet. Einleitung 5 Std. Stand noch etwa 7 Std. bei — 76° und noch einige Stunden unter — 40°. Chlorwasserstoff bei Ende in Überschuss. *Cl*: 32·10%. (Die feste Kohlensäure enthält ein wenig Öl, welches nach Lösen in Wasser aus dem Produkte extrahiert wurde.)

Synthese 6. Temperatur — 15°. Äther wie in 4. Einleitung 1½ Std. In der Kälte noch 2 Std. Chlorwasserstoff in Überschuss. Ausbeute: wie 4. *Cl*: 32·05%.

Synthese 7. Temperatur 25—27°. Äther wie in 4. Chlorwasserstoffeinleitung 1½ Std. Überschuss am Ende. Ausbeute: 85%. *Cl*: 32·07%.

b) Glycid wurde zu Chlorwasserstofflösungen gesetzt.

α) Chlorwasserstoff in Äther.

Synthese 8. Temperatur — 76°. In 50 ccm Äther (absolut.) wurden 7 g trockener Chlorwasserstoff gelöst. Tropfenweise unter stetigem Rühren wurden 8·0 g Glycid zugeführt im Laufe von 1¼ Std. Noch 10 Std. bei — 76° und noch mehrere Stunden gekühlt unter — 50°. Öl extrahiert wie in 4 und 5. Ausbeute: 85—90%. *Cl*: 32·20%.

Synthese 9. Temperatur — 13—15°. 8 g Chlorwasserstoff in Äther wie früher. 8·9 g Glycid, Zusetzung 2 Std. (usw. wie früher). Ausbeute: 80%. *Cl*: 32·03%.

Synthese 10. Temperatur 25—30°. Chlorwasserstoff und Äther wie in 9. Glycid 11·3 g, Zusetzung (durch Rückflusskühler) 1½ Std. Die Reaktion ist sehr heftig. Ausbeute: 80%. *Cl*: 32·19%.

β) Chlorwasserstoff in Aceton.

Synthese 11. Temperatur 50—55°. 7·5 g Chlorwasserstoff in 40 ccm Aceton (trocken). 7·5 g Glycid wurden ziemlich schnell zugesetzt (im Laufe von 10 Min.). Die Reaktion ist nicht so gewaltsam wie in Äther. Reaktionsprodukt tiefrot, wurde mit Tierkohle entfärbt. Ausbeute: 75%. *Cl*: 31·97%.

Ich nahm hier Aceton, weil, wie bekannt, die Reaktionsgeschwindigkeit für gewisse Reaktionen ungemein viel grösser (z. B. nach Menschutkin) ist als in Äther.

γ) Konz. Salzsäure.

Synthese 12. Temperatur — 15°. 50 ccm konz. Salzsäure. 11·2 g Glycid, das im Laufe von 2 Std. zugeführt wurde. In der Kälte über Nacht. Ausbeute: 80%. *Cl*: 32·15%.

Synthese 13[1]). Temperatur 20—30°. 9 g Glycid, die zu ihrem doppelten Volumen Salzsäure gesetzt wurden im Laufe von 20 Min. Ausbeute: 80%. *Cl*: 32·20%.

Synthese 14. 50 ccm konz. Salzsäure wurde bis 95° erwärmt in einem Kolben mit langem Hals, wonach 10·0 g Glycid in kleinen Portionen zugeführt wurden im Laufe von 10 Min. Die Reaktion verläuft explosionsartig. Reaktionsgemisch am Ende farblos. Ausbeute: 80%. *Cl*: 32·01%.

Die Synthese wurde auch mit grösseren Mengen: 1 Mol auf einmal ausgeführt.

4. Zersetzungstabellen.

Synthese 1.

Tabelle 4.

$a = 0{\cdot}01461$. $V = 70{\cdot}30$ ccm.

t	x	K	%
2	0·00323	9·72	22·1
5	0·00587	9·19	40·2
12	0·00876	8·54	60·0
30	0·01114	7·33	76·3

$K_{50} = 8{\cdot}8$, was 16% β-Verbindung entspricht (s. unten S. 722). Kontrolltabelle gab $K = 9{\cdot}41$ bei 40%.

Synthese 2.

Tabelle 5.

$a = 0{\cdot}01484$. $V = 70{\cdot}50$ ccm.

t	x	K	%
5	0·00567	8·33	38·2
7½	0·00702	8·07	47·3
12	0·00847	7·46	57·0

$K_{50} = 7{\cdot}85$, entsprechend 22%. Der mittlere Wert ist mit neuer Lösung gemacht.

---

[1]) Da ich im voraus kaum an die Möglichkeit der Synthesen mit Salzsäure glaubte, ist dieser Versuch mehr als ein Vorversuch zu betrachten. Die Übereinstimmung mit den übrigen ist indessen sehr gut.

Synthese 3.

Tabelle 6.

$a = 0.01445$. $V = 69.06$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00290	8.69	20.1
5	0.00541	8.29	37.5
12	0.00815	7.46	56.4
30	0.01045	6.03	72.3

$K_{50} = 7.7$ und 23% β-Verbindung. Vergleichstabelle: $K = 8.39$ bei 38%.

Synthese 4.

Tabelle 7.

$a = 0.01359$. $V = 69.48$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00313	10.99	23.0
5	0.00574	10.74	42.2
12	0.00853	10.34	62.8
30	0.01088	9.85	80.1

$K_{50} = 10.6$, entsprechend 3% β-Verbindung. Vergleichstabelle: $K = 10.76$ bei 41%.

Synthese 5.

Tabelle 8.

$a = 0.01293$. $V = 68.95$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00289	11.13	22.3
6	0.00590	10.80	45.6
12	0.00806	10.67	62.3
30	0.01035	10.31	80.0

$K_{50} = 10.8$. Der Gehalt an β-Verbindung ist etwas kleiner als 2%. Vergleichstabelle: $K = 10.79$ bei 41%.

Synthese 6.

Tabelle 9.

$a = 0.01311$. $V = 69.09$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00278	10.28	21.2
5	0.00518	9.96	39.5
12¼	0.00789	9.41	60.2
30	0.01002	8.25	75.4

$K_{50} = 9.6$ entspricht 10.5% der Isomere. Vergleichstabelle: $K = 9.83$ bei 41%.

Synthese 7.

Tabelle 10.

$a = 0{\cdot}01449$. $V = 70{\cdot}21$ ccm.

t	x	K	%
2	0·00819	9·75	22·1
5	0·00585	9·34	40·4
11	0·00843	8·73	58·2
30	0·01106	7·40	76·4

$K_{50} = 9{\cdot}0$, Gehalt an β-Verbindung $14\frac{1}{2}$%. Vergleichstabelle: $K = 9{\cdot}21$ bei 43%.

Synthese 8.

Tabelle 11.

$a = 0{\cdot}01484$. $V = 70{\cdot}50$ ccm.

t	x	K	%
2	0·00360	10·81	24·3
5	0·00660	10·79	44·5
12	0·00967	10·49	65·1
30	0·01217	10·23	82·0

$K_{50} = 10{\cdot}7$, Gehalt an β-Verbindung $2\frac{1}{2}$%. Vergleichstabelle: $K = 10{\cdot}73$ bei 44·5%.

Synthese 9.

Tabelle 12.

$a = 0{\cdot}01529$. $V = 70{\cdot}88$ ccm.

t	x	K	%
2	0·00359	10·02	23·4
5	0·00651	9·70	42·6
12	0·00955	9·06	62·4
31	0·01205	7·85	78·8

$K_{50} = 9{\cdot}4$, Gehalt an β-Verbindung 11·5%. Vergleichstabelle: $K = 9{\cdot}71$ bei 42%.

Synthese 10.

Tabelle 13.

$a = 0{\cdot}01558$. $V = 71{\cdot}12$ ccm.

t	x	K	%
2·02	0·00356	9·36	22·8
5	0·00650	9·19	41·7
12	0·00958	8·54	61·5
30	0·01197	7·09	76·8

$K_{50} = 8{\cdot}8$—$8{\cdot}9$, Gehalt an β-Verbindung $15\frac{1}{2}$%. Vergleichstabelle: $K = 9{\cdot}13$ bei 42%.

Synthese 11.

Tabelle 14.

$a = 0.01308$. $V = 69.07$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00264	9.67	20.2
5	0.00488	9.09	37.3
12	0.00741	8.33	56.7
30	0.00968	7.26	74.0

$K_{50} = 8.6$, Gehalt an β-Verbindung 17%. Vergleichstabelle: $K = 9.02$ bei 38%.

Synthese 12.

Tabelle 15.

$a = 0.01567$. $V = 71.19$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00382	10.27	24.4
5	0.00692	10.06	44.1
12	0.01006	9.51	64.2
30	0.01258	8.61	80.3

$K_{50} = 9.9$, entsprechend 9% der symmetrischen Verbindung. Vergleichstabelle: $K = 10.05$ bei 44%.

Synthese 13.

Tabelle 16.

$a = 0.01411$. $V = 69.90$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00304	9.72	21.5
5	0.00562	9.38	39.8
12	0.00850	8.94	60.2
30	0.01082	7.77	76.7

$K_{50} = 9.1$, Gehalt an β-Verbindung 14%[1]. Vergleichstabelle: $K = 9.55$ bei 40%.

Synthese 14.

Tabelle 17.

$a = 0.01495$. $V = 70.59$ ccm.

t	x	K	%
2	0.00326	9.33	21.8
5	0.00590	8.72	39.5
12	0.00878	7.93	58.7
28	0.01101	6.68	73.6

$K_{50} = 8.3$, Gehalt an β-Verbindung 19%[2]. Vergleichstabelle: $K = 8.82$ bei 40%.

---

[1]) Die Temperatur in Tabelle 16 ist etwa 0°05 zu niedrig. $K_{50} = 9.2$ wäre somit der richtige Wert.

[2]) Wiederholung dieser Synthese mit grösseren Mengen gab für K_{50} den Wert 8.15.

5. Übersicht.

Tabelle.

Ungefähre Temperatur	A. Chlorwasserstoff eingeleitet in						B. Glyzid eingetröpfelt in Chlorwasserstoff, gelöst in					
	a) Glyzid			b) Glyzid in Äther			a) Äther			b) Wasser		
	Nr.	K_{50}	%	Nr.	K_{50}	%	Nr.	K_{50}	%	Nr.	K_{50}	%
				5[1]	10·8	2	8	10·7	2·5			
− 75°				4	10·6	3	9	9·4	12·0	12	9·9	8
− 15°	1	8·8	16	6	9·6	10·5	10	8·8-8·9	15·5	13	9·1	14
+ 25°				7	9·0	14·5	11	8·6	17[2]			
+ 50°								(Aceton)		14	8·3	19
+ 100°	2	7·85	22									
+ 140°	3	7·7	23									

In der Übersichtstabelle bedeutet „%“ der Gehalt an β-Verbindung.

In jeder der vier Serien macht sich eine sehr deutliche Abhängigkeit mit der Temperatur in der gebildeten prozentischen Menge β-Verbindung geltend. Diese Abhängigkeit kann nicht durch eine sekundäre Umlagerung von primär gebildetem α-Chlorhydrin erklärt werden, denn dieses wird nicht unter den gegebenen Versuchsbedingungen verändert. Keine Zersetzungen traten ein, welche durch Verkohlungen usw. begleitet waren. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des Chlorwasserstoffs war der Rückstand praktisch genommen reines, d. h. ohne Rest destillierendes Chlorhydrin — mit Ausnahme von Serie A, wo undestillierbares Öl, sogenannte „Polyglyceride“, immer zurückblieb. Aber auch hier keine Zersetzungen. Und eine glatte Umlagerung von α- in β-Chlorhydrin bei Temperaturen unter oder wenig über Zimmertemperatur bei einem sehr schwachen Überschuss an Chlorwasserstoff und in kurzer Zeit — ja, das ist nicht möglich[3].

---

[1] Synthese 5 ist wohl bei etwas niedrigerer Temperatur als Synthese 4 vor sich gegangen.

[2] Die Synthese mit Aceton passt sich vorzüglich an diejenigen mit Äther an. Einen grösseren Einfluss kann kaum das Lösungsmittel haben, wie übrigens schon aus den Versuchen mit Salzsäure hervorgeht.

[3] Umlagerungen von β- in α-Chlorhydrin in schwach alkalischer Lösung sind dagegen nicht unwahrscheinlich, und Phänomene, die auf dies deuten, sind auch konstatiert, wenn auch noch nicht näher untersucht worden. (S. meine Mitteilung über das „β-Monochlorhydrin des Glycerins“, S. 723.)

Die Serien mit Lösungsmittel stimmen ganz gut untereinander, diejenige ohne Lösungsmittel (Serie A a) nimmt dagegen eine Sonderstellung ein, indem die Gehalte an β-Verbindung Abweichungen zeigen, die weit über den Fehlern der kinetischen Analyse liegen. Aber — s. oben S. 705 — beim Einleiten, bzw. Überleiten, von Chlorwasserstoff in Glycid, kann man nicht sicher sein, dass die Reaktion bei der angegebenen Temperatur stattfindet, so weit nicht ganz besondere Vorsichtsmassregeln getroffen sind. Ob die Versuchsbedingungen bei derselben Temperatur eine Rolle spielen, ist eine interessante Frage, die mit dem vorliegenden Material nicht entschieden werden kann. Im vorigen Abschnitt, bei der Reaktion zwischen Glycerin und Chlorwasserstoff, konnten solche Einflüsse — z. B. des Katalysators, Wasser — konstatiert werden; sind aber, wie dort unter verschiedenen Bedingungen, verschiedene Reaktionsschema glaublich, so ist mit diesem Konstatieren in theoretischer Hinsicht nicht viel gewonnen.

Das bei $-75°$ gebildete Produkt ist noch nicht reine α-Verbindung. Für die Möglichkeit, β-Verbindung im Gemisch anzureichern, ist an der anderen Seite, scheint es, eine Grenze gesetzt, wie ein Blick auf die Synthesen 2 und 3 ergibt. Dass dies der Fall sein soll, kommt uns auch natürlich vor. Rein qualitativ sieht man auch, dass die Änderungen der Prozentgehalte für ein bestimmtes Temperaturintervall bei niedriger Temperatur grösser als bei hoher sind, was ja auch der Fall sein muss, wenn eine obere Grenze gegeben ist.

Ohne sich zu weit in das Gebiet der Hypothesen zu wagen, kann man auch einen quantitativen Ausdruck für die hier gefundene Temperaturabhängigkeit erhalten.

Die Veränderungen in den Mengenverhältnissen der Isomeren müssen davon abhängen, dass die Temperaturkoeffizienten der beiden Reaktionen, die zu dem einen oder anderen Isomeren führen, nicht gleich gross sind. Bedeuten k'_α und k'_β die Geschwindigkeitskoeffizienten und P'_α und P'_β die Prozentgehalte von α- und β-Isomeren bei T', so resultiert, wie leicht gezeigt wird:

$$\frac{k'_\alpha}{k'_\beta} = \frac{P'_\alpha}{P'_\beta}, \tag{1}$$

d. h. die Prozentgehalte verhalten sich wie die Geschwindigkeiten bei derselben Temperatur. Für verschiedene Temperaturen gilt:

$$\frac{k''_\alpha}{k'_\alpha} = 10^{b_\alpha (T'' - T')} \tag{2}$$

und

$$\frac{k''_\beta}{k'_\beta} = 10^{b_\beta (T'' - T')} \qquad (3)$$

wenn b_α und b_β die logarithmischen Temperaturkoeffizienten bedeuten (k''_α, k'_β usw. entsprechen T'').

Aus (1), (2) und (3) wird dann erhalten:

$$\frac{P''_\beta}{P'_\beta} : \frac{P''_\alpha}{P'_\alpha} = 10^{(T'' - T')(b_\beta - b_\alpha)}. \qquad (4)$$

Aus (4) lässt sich $b_\beta - b_\alpha$ berechnen, also auch das Verhältnis der Geschwindigkeitsquotienten nach van 't Hoff. Genaue Werte können hier[1]) wohl nicht erhalten werden, aber jedoch Zahlen, die schärfer als die Gehalte die Temperaturabhängigkeit angeben. Ich wählte $-75°$, $-15°$, $+25°$ und $100°$, setzte im Mittel den Gehalt an β-Verbindung bei $-75°$ zu $2\frac{1}{2}\%$, bei $-15°$ zu 11% (Ätherlösungen), bei $+25°$ zu 15% und bei $100°$ zu 22%. Es resultiert:

Intervall	$b_\beta - b_\alpha$
$-75°$ bis $-15°$	0·011
$-15°$ „ $+25°$	0·004
$+25°$ „ $+100°$	0·003

Ist wie gewöhnlich für 10 Grade $\frac{k''}{k'} = 3$ für die α-Isomere, so resultiert für die β-Verbindung für die drei Intervalle: $\frac{k''_\beta}{k'_\beta} = 3{\cdot}8$, 3·3 und 3·2, wobei allerdings nur die Verschiedenheit vom ersten Wert gegenüber dem letzteren sicher ist.

Bei einer Temperatursenkung von 30° sollte der Gehalt an β-Verbindung bei $-75°$ bis auf die Hälfte vermindert werden. Vollständig sollte dieses Isomere niemals weggeschafft werden können[2])!?

Die Differenz der Temperaturkoeffizienten ist nicht bedeutend, aber bei dem grossen Intervall von $-75°$ bis $+140°$ steigt die Geschwindigkeit der Bildung der symmetrischen Isomere im Verhältnis zu der unsymmetrischen sehr stark an: von $\frac{1}{50}$ bis etwa $\frac{1}{4}$. Innerhalb

---

[1]) Wenn es gelingt, die Messungen mit genügender Temperaturgenauigkeit durchzuführen, gibt diese differentiale Methode Möglichkeit, über ein so grosses Intervall zu messen, dass keine direkte Methode mehr als zu einem Bruchteil desselben kommen kann.

[2]) Die Differenz $(b_\beta - b_\alpha)$ ist ja bei $-75°$ wahrscheinlich viel grösser als 0·011, was ja einen Mittelwert repräsentiert. — Dass die Reaktion bei $-75°$ zu Ende gegangen ist, ist unsicher, trotzdem das Gemisch bei dieser Temperatur etwa 15—20 Std. sich befand. Man bedenke nur, dass die Reaktion hier manch hundertmal langsamer als bei $-15°$ verläuft.

eines beschränkten Gebietes liegt die Möglichkeit vor, auch die totale Geschwindigkeit der Reaktion messend zu verfolgen und somit auch die absoluten Einzelgeschwindigkeiten zu bestimmen, was notwendig ist, um die Richtigkeit der gegebenen Darstellung vollständig überzeugend zu machen.

6. Die Temperaturkoeffizienten für die Abspaltungsgeschwindigkeiten von Chlorwasserstoff aus α- und β-Glycerinmonochlorhydrin.

In seiner bekannten Arbeit „Über einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie" hat A. Michael als eine seiner Regeln folgende[1]) aufgestellt: „Ist die Bildung von zwei iso- oder alloisomeren Körpern aus einer ungesättigten Verbindung möglich, so existiert ein direktes Verhältnis zwischen den relativen Mengen der gebildeten Additionsprodukte und der Leichtigkeit der Zurückführung derselben in das Urprodukt." Ich habe früher darauf hingewiesen, dass diese Regel bei Addition und Abspaltung von Chlorwasserstoff bei Glyceringlycid, Propylenoxyd und Epichlorhydrin erstaunenswert gut stimmt, bei Glycidsäuren aber nicht. Der Nachweis war für Glyceringlycid und Propylenoxyd nur qualitativer Natur. Es zeigt sich nun, dass, während die Abspaltungsgeschwindigkeiten sich wie 14 : 1 bei 25°, die Additionsgeschwindigkeiten sich wie 6 : 1 bei derselben Temperatur verhalten. Angesichts des Verhaltens der Glycidsäuren, könnte vielleicht die Übereinstimmung bei den indifferenten Chlorhydrinen als ein Spiel der Zufälligkeiten betrachtet werden.

Hier muss man sich indessen erinnern, dass die Reaktionsbedingungen für Abspaltung und Addition bei hier ausgeführten Versuchen ziemlich verschieden gewesen sind. Und mehr von Bedeutung als die genaue Übereinstimmung bei einer Temperatur wäre ja der Nachweis, dass einerseits bei einer bestimmten Temperatur das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei Addition und Abspaltung ungefähr gleich ist, andererseits gleichzeitig das Verhältnis der Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeiten in beiden Fällen einen gleichartigen Gang aufweist. Die Zufälligkeiten wären dann weggeschafft, und man könnte eine „übereinstimmende Temperatur" wählen.

Das vorliegende, nicht sehr umfangreiche Material scheint an die Hand zu geben, dass die Temperaturvariation eines Geschwindigkeitskoeffizienten um so geringer ist, je grösser die Reaktionsgeschwindig-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **60**, 291 (1899).

keit, was man auch zu einer Regel hat erheben wollen[1]). Dies kann aber keineswegs als so sicher angesehen werden, dass die experimentelle Überprüfung hier nicht nötig wäre. Um so mehr, da die absoluten Additionsgeschwindigkeiten nicht bekannt waren. Hier galt es auch, die Sache wenn möglich quantitativ zu behandeln, also nachzusehen, wieviel kleiner der Temperaturkoeffizient für die Zersetzung des α-Isomeren mit Alkali ist als derjenige des β-Isomeren, und wenn möglich auch nachzusehen, ob die relative Zunahme des letzteren mit steigender Temperatur vermindert wird.

Die Zersetzungsgeschwindigkeiten bei 25°0 waren schon bekannt: Bei der Hälfte der Zersetzung (K_{50}) ist sie für α-Verbindung 11·05, für β-Verbindung 0·80 (Baryt und 0·013—0·014-norm. Lösung bei äquivalenten Mengen). Sie wurden nun auch bei 0°1 und 40°0 bestimmt. Die α-Isomere war wie oben dargestellt — Glycerin und Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur —, das β-Isomere durch Destillation aus einem Gemenge der Isomeren[2]).

Tabelle 18.

α-Verbindung.	$V = 145{\cdot}03$ ccm.	$a = 0{\cdot}006685$.	$T = 40°0$[3]).
t	x	K	%
$1^1/_2$	0·00256	61·9	38·3
2	0·00303	62·0	45·3
4	0·00417	62·1	62·4
(20	0·00611	79·5	78·4)
		$K_{50} = 62{\cdot}0$	

Tabelle 19.

β-Verbindung.	$V = 145{\cdot}89$ ccm.	$a = 0{\cdot}00727$.	$T = 40°0$[4]).
t	x	K	%
10	0·00200	5·22	27·5
30	0·00378	4·96	52·0
54	0·00481	4·98	66·2
149	0·00611	4·86	84·1
		$K_{50} = 5{\cdot}05$	

[1]) S. z. B. Skrabal, Monatsh. f. Chemie **37**, 495 (1916).

[2]) L. Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. 94.

[3]) Die Lösungen wie gewöhnlich nach t Min. sauer gemacht, dann bei Zimmertemperatur zurücktitriert.

[4]) Die β-Isomere ist nicht vollkommen rein. Bei der Berechnung kann man die Verunreinigung von α-Isomeren ($c : a\ ^1/_2$%) vermeiden durch Rechnung von t_1 bis t_2 usw. Das in dieser Weise berechnete Mittel wird 1—2% niedriger als K_{50}, was von keiner Bedeutung ist.

Tabelle 20.

α-Verbindung.	$V = 69{\cdot}82$ ccm.	$a = 0{\cdot}01507$.	$T = +0°1$[1]).
t	x	K	%
29	0·00251	0·457	16·6
95	0·00577	0·434	38·3
220	0·00891	0·437	59·1
595	0·01193	0·424	79·2
		$K_{50} = 0{\cdot}435$	

Tabelle 21.

β-Verbindung.	$V = 70{\cdot}20$ ccm.	$a = 0{\cdot}01559$.	$T = +0°1$[2]).
t	x	K	%
418	0·00236	0·0274	15·2
985	0·00447	0·0262	28·7
1800	0·00642	0·0250	41·2
3240	0·00864	0·0246	55·4
		$K_{50} = 0{\cdot}0247$	

Das übereinstimmende Aussehen der Konstanten bei 0°25 und 40°0 beweist die experimentelle Einwandfreiheit der Tabellen.

Eine Vergleichstabelle mit β-Isomere bei 0°1 gab genau dieselben Resultate wie Tabelle 21.

Die Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeiten sind:

0°1	25°0	40°0
17·6	13·8	12·3

Man konstatiert eine Abnahme, die mit steigender Temperatur indessen weniger ausgeprägt wird[3]) — ganz wie bei der Addition.

Berechnet man die logarithmischen Koeffizienten mit b_α und b_β, so resultiert:

Intervall	b_β	b_α	$b_\beta - b_\alpha$
0°1 bis 25°0	0·0607	0·0564	0·0043
25°0 „ 40°0	0·0525[4])	0·0491	0·0034

[1]) Die Lösungen wie gewöhnlich nach t Min. sauer gemacht, dann bei Zimmertemperatur zurücktitriert.

[2]) Die β-Isomere ist nicht vollkommen rein. Bei der Berechnung kann man die Verunreinigung von α-Isomere ($c : a\ 1/2\%$) vermeiden durch Rechnung von t_1 bis t_2 usw. Das in dieser Weise berechnete Mittel wird 1—2% niedriger als K_{50}, was von keiner Bedeutung ist.

[3]) Graphische Darstellung.

[4]) Die Konstanten bei 40° sind mit den übrigen nicht völlig vergleichbar, da die Konzentrationen bei dieser Temperatur wegen der grossen Zersetzungsgeschwindigkeit der α-Verbindung kleiner gewählt wurden. Die Konstante wächst indessen mit der Verdünnung, hier mit etwa 3%. Die hier angegebenen Quotienten sind also mit 3% verminderten Werten berechnet.

Die Differenzen $b_\beta - b_\alpha$ sind von derselben Grössenordnung wie bei der Addition bei entsprechender Temperatur. (Die Übereinstimmung ist durch einen Zufall genau.) Die Werte b_β und b_α nehmen mit steigender Temperatur ziemlich stark ab, wie es der Fall zu sein pflegt. Der Quotient für zehn Grade wird:

	$K_{t+10} : K_t$	
Intervall	β-Verbindung	α-Verbindung
0·1° bis 25°	4·05	3·66
25° „ 40°	3·35	3·10

Der Quotient für zehn Grade ist durchschnittlich etwas hoch, was im besonderen für die β-Verbindung gilt.

Bemerkung. In der klassischen Tabelle in van 't Hoffs Vorlesungen über Temperaturkoeffizienten verschiedener Reaktionsgeschwindigkeiten kommen auch einige Messungen über Zersetzungen von Chlorhydrinen mit Alkali vor, die von Evans[1]) gemacht sind. Die berechneten Temperaturquotienten stimmen ziemlich gut mit den hier gefundenen überein, was in der Tat sehr merkwürdig ist, da sie — mit Ausnahme der Messung mit Äthylenchlorhydrin, wo zwischen 24°5 und 43°6 in bester Übereinstimmung mit oben gefundenem 3·10 gefunden ist — sehr unsicher sind: In drei Fällen sind die benutzten Chlorhydrine nicht einheitlich gewesen, sondern Gemische von Isomeren mit ziemlich viel der β-Verbindung; die Geschwindigkeitskoeffizienten sind sämtlich mit grosser Unsicherheit extrapoliert und teilweise ungeheuer gross ($K = 1100$ und 940). Die Temperaturquotienten sind doch mit zwei Dezimalstellen angegeben. Aus van 't Hoffs Tabelle sind diese Versuche später in mehreren bekannten Werken (auch neueren) über theoretische Chemie abgedruckt worden. Es scheint an der Zeit zu sein, dieselben aus den Lehrbüchern zu streichen.

Die Anwendung der Michaelschen Regel in diesem Falle zeigt — scheint es mir —, dass die früher gefundene Gleichheit zwischen Abspaltung und Addition auf eine tatsächlich vorhandene Übereinstimmung der energetischen und statistischen (sterischen) Verhältnisse bei den genannten Reaktionen gegründet ist.

7. Schlussbemerkungen.

In der ersten Abteilung dieser Arbeit wurde gefunden, dass bei Substitution von Hydroxyl durch Chlor durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glyzerin bei Zimmertemperatur ausschliesslich die primäre Gruppe ersetzt wird. Eine vorwiegende Reaktion dieser Gruppe war vorauszusehen, da die einwertigen primären Alkohole einigemal schneller als die sekundären mit gleichartiger Struktur esterifiziert werden. Die Differenz war doch hier ungleich grösser[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 356 (1891).

[2]) Man soll bemerken, dass zwei primäre Hydroxylgruppen und nur eine sekundäre sich vorfinden.

In der zweiten Abteilung wurde konstatiert, dass bei sehr niedriger Temperatur das Chloratom vorwiegend in α-Stellung tritt bei der Addition von Chlorwasserstoff zu Glyceringlycid. Vollständige Einseitigkeit konnte nicht erreicht werden.

Gemäss üblichen Vorstellungen können diese Tatsachen dadurch erklärt werden, dass die α-ständige Gruppe rein sterisch eine geeignetere Stellung für den Angriff der Chlorwasserstoffmoleküle bietet als die β-Stellung. Die sterische Hinderung wäre dann für das mittelständige Kohlenstoffatom grösser in Glycerin als in Glycid, was nicht unwahrscheinlich ist. Wahrscheinlich müssten die räumlichen Ursachen mit energetischen kombiniert werden.

Sowohl bei der Substitution wie bei der Addition bewirkt steigende Temperatur eine Erhöhung der Menge symmetrischen Chlorhydrins, wobei wegen der experimentellen Schwierigkeiten bei der Substitution eine sichere Verschiedenheit in den genannten beiden Fällen nicht konstatiert wurde. Auch der Temperatureinfluss lässt sich auf sterische Verhältnisse zurückführen, indem die Hinderungen durch die bei erhöhter Temperatur vermehrten Schwingungen der Moleküle und Molekülteile mehr oder minder aufgehoben werden — bis zu einer gewissen Grenze.

Wäre die oben erwähnte Regel über die Variation des Temperatureinflusses mit der absoluten Grösse der Reaktionsgeschwindigkeiten streng richtig, sollte also folgender Satz allgemein gültig sein: Können bei einer Reaktion zwei Isomere gebildet werden, so entsteht dasjenige in der grössten Menge, dessen Bildungsreaktion den kleinsten Temperaturkoeffizienten aufweist, oder umgekehrt.

Eine sehr leicht verständliche Formulierung erhält die Gesetzmässigkeit, die in obenstehender Regel ausgedrückt ist, durch Heranziehen des von R. Marcelin[1]) eingeführten Begriffes „kritische Energie", d. h. die Energiemenge, die zum Gemisch der Moleküle mit mittlerer Geschwindigkeit bei der Reaktionstemperatur gedacht zugeführt werden muss, um dieselben zum Reagieren geeignet zu machen (nach dieser Definition richtiger die „relative kritische Energie"). Eine einfache quantitative Beziehung existiert zwischen der relativen kritischen Energie und dem Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit $\frac{d\ln K}{dT}$, und es sind diese Grössen bei derselben Temperatur einander direkt proportional. Diese quantitative Beziehung gilt sicher nicht hier, aber folgende Überlegungen mögen zulässig sein.

[1]) Letzte Arbeit (zusammenfassende) in Ann. d. Physik 3, 120 (1915).

„Die kritische Energie", sagt Marcelin, „misst gewissermassen die Festigkeit der Bindungen, welche die verschiedenen Teile des Molekülbaues vereinigen, und gibt, kurz gesagt, einen quantitativen Ausdruck der Valenz." Unter gewissen Voraussetzungen dürfen die hier gewonnenen Resultate so ausgedrückt werden, dass die Energie, die angewandt werden muss, um die Bindung beim α-Kohlenstoffatom zu sprengen (aufzulockern), kleiner als beim β-Kohlenstoffatom ist, gleichgültig, ob die Sprengung bei der Addition oder Abspaltung stattfindet (im ersten Falle Kohlenstoff-Sauerstoffbindung, im zweiten Kohlenstoff-Chlorbindung). Dass die Mehrzahl der Moleküle in α-Stellung reagieren sollen, wird selbstverständlich, da es mehr Moleküle gibt mit der für diese Reaktion nötigen Energie.

Marcelin hat weiter gezeigt, dass bei umkehrbaren Reaktionen die absolute kritische Energie dieselbe ist, sowohl für das „regressive" wie das „progressive" System. Könnte nun mit Sicherheit die Reaktion zwischen Glycid und Chlorwasserstoff als umkehrbar betrachtet werden, so sollte davon — wenn die Versuche so ausgeführt würden, dass die erwähnte quantitative Beziehung gültig wäre — folgen, dass die Differenz der kritischen Energien für die Additionssysteme einerseits und Abspaltungssysteme andererseits denselben Wert haben würde[1]). Aber dieses ist nur ein anderer und vielleicht besserer Ausdruck für Michaels Additions- und Abspaltungsregel, hier angewandt, unter der Voraussetzung, dass andere Faktoren zu vernachlässigen sind.

Überhaupt begegnet man hier beim Versuche, Marcelins Hypothese zu benutzen, einer Fülle von Problemen, deren Behandlung zweckmässig aufgeschoben wird. Es scheint aber nicht allzuschwer zu sein, den wichtigsten Fragen experimentell zu Leibe zu gehen.

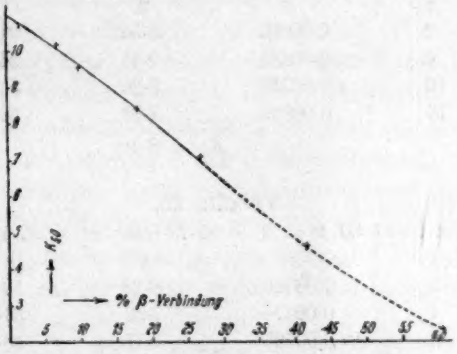
Ich hoffe, bald zu diesem Thema zurückkommen zu können, wobei teils hier publizierte Messungen mit grösserer Genauigkeit wiederholt werden, wo solches nötig ist, teils neue Beispiele in die Untersuchung eingezogen werden. Die Veröffentlichung dieser Arbeit in deutscher Sprache länger aufzuschieben, habe ich für nicht rätlich gehalten, zum Teil darum, weil wenigstens einige Tatsachen ein aktuelles Interesse haben, aber auch deshalb, weil die neuesten der hier vorliegenden Messungen schon vor etwa einem Jahre gemacht sind.

[1]) Ich habe dabei angenommen, dass die Differenz der mittleren Energie der beiden Chlorhydrinisomeren zu vernachlässigen ist. Dieselbe Annahme bildet auch die Voraussetzung für die völlige Gleichheit der Ausdrücke $(b_\beta - b_\alpha)$ in beiden Systemen (s. S. 718).

Anhang.

Graphische Bestimmung von Glycerinmonochlorhydrinen im Gemisch miteinander.

Gewogene Mengen von α- und β-Monochlorhydrin wurden gemischt und die alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit in wässeriger Lösung (Baryt) bestimmt, die Geschwindigkeitskoeffizienten nach dem bimolekularen Schema berechnet (von 0 bis t) und der Wert des Koeffizienten bei der Hälfte der Zersetzung graphisch ermittelt (K_{50}); K_{50} ist eine Funktion der prozentischen Zusammensetzung. Dann sind der prozentische Gehalt β-Verbindung und K_{50} als Koordinaten abgesetzt, woraus die Kurve unten resultiert ist, die zur Bestimmung des Prozentgehaltes dienen kann, falls die Zersetzungsgeschwindigkeit für ein vorliegendes Gemisch bekannt ist.



Kurventafel.

Es lag kein Anlass vor, die Messungen bis über 30% Gehalt an β-Verbindung auszudehnen. Um zu einer Vorstellung vom weiteren Verlauf der Kurve zu kommen, habe ich auch einen Koeffizienten nebst zugehörigem berechnetem[1]) Gehalte (44%) eingezeichnet. Die richtige Lage des letztgenannten Punktes wurde schliesslich durch einen Zersetzungsversuch bei 61% β-Gehalt bewiesen (Tabelle hier nicht angeführt).

Temperatur 25·0°. P_β = Prozentgehalt β-Verbindung.

[1]) Die Lösung dieses Problems kann auch rein mathematisch geliefert werden, wovon in dieser Zeitschrift binnen kurzem berichtet wird.

Tabelle 22.

$a = b = 0.01421$. $V = 69.25$ ccm. $P_\beta = 6.99\%$.

t	x	K	%
6	0.00662	10.23	46.6
8	0.00760	10.11	53.5

$K_{50} = 10.17$

Tabelle 23.

$a = b = 0.01443$. $V = 69.42$ ccm. $P_\beta = 10.07\%$.

t	x	K	%
2	0.00326	10.11	22.6
4	0.00528	10.00	36.6
7	0.00708	9.54	49.1
12	0.00889	9.26	61.7

$K_{50} = 9.53$

Tabelle 24.

$a = b = 0.001414$. $V = 69.20$ ccm. $P_\beta = 18.20\%$.

t	x	K	%
2	0.00300	9.52	21.2
4	0.00481	9.11	34.0
10	0.00759	8.20	53.7
16	0.00899	7.72	63.6

$K_{50} = 8.40$

Tabelle 25.

$a = b = 0.001484$. $V = 69.72$ ccm. $P_\beta = 27.16\%$.

t	x	K	%
2	0.00290	8.18	19.5
4	0.00474	7.92	31.9
9	0.00723	7.11	48.7
17	0.00908	6.25	61.2

$K_{50} = 7.05$

Schliesslich wurde $K_{50} = 4.60$ bei einem berechneten Gehalte von 44% und $K_{50} = 2.35$ bei einem Gehalte von 61.3% gefunden. Der Vollständigkeit wegen ist die Kurve bis 60% gezeichnet, aber die Genauigkeit ist von 30—60% nicht sehr gross.

Über das β-Monochlorhydrin des Glycerins.

Von

L. Smith.

(Mit 6 Tabellen im Text.)

(Eingegangen am 3. 1. 20.)

Vor etwa zwei Jahren[1]) habe ich einige Versuche über die Bildungsweise der Glycerinchlorhydrine ausgeführt in der Weise, dass für die nach verschiedenen Methoden dargestellten Gemische die Zersetzungsgeschwindigkeiten in alkalischer Lösung bestimmt wurden. Später[2]) wurde ein Versuch gemacht, diese Untersuchungen quantitativ auszunutzen, wobei die unbekannte Zersetzungsgeschwindigkeit des symmetrischen Monochlorhydrins durch Extrapolieren geschätzt wurde, was bei meiner damaligen Rechenweise hinreichend genau war. Da indessen nunmehr die Rechnungen sehr genau durchgeführt werden konnten, habe ich mich genötigt gesehen, die Reindarstellung des β-Monochlorhydrins in Angriff zu nehmen und seine alkalische Zersetzungsgeschwindigkeit zu ermitteln.

Nach den Angaben der Literatur war dieses Chlorhydrin schon dargestellt worden und sogar in zwei Weisen. Erstens durch Addition von Hypochlorit an Allylalkohol, zweitens durch Destillation eines Gemisches der beiden Monochlorhydrine. Von der ersten Methode [L. Henry[3]) und M. Hanriot[4])] konnte ich indessen zeigen[1]), dass hier gleichzeitig α- und β-Verbindung gebildet wurden und zwar die erste in vorwiegendem Masse, und nach meinen Erfahrungen[1]) betreffs der Schwierigkeiten bei der Trennung der genannten Substanzen durch Destillation müsste auch die Richtigkeit des von M. Hanriot[4]) durch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 717 (1918).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 59 (1918).
[3]) Bull. Soc. Chim. **22**, 287 (1874).
[4]) Ann. Chim. Phys. [5], **17**, 76 (1879).

die zweite Methode erhaltenen Resultates sehr bezweifelt werden, um so mehr, da Hanriot nur äusserst mangelhafte Identifizierungsmethoden zu Gebote standen!

Da wie erwähnt, die Schwierigkeiten bei einer Trennung durch Destillation gar nicht zu unterschätzen waren, habe ich mich zuerst nach einer eindeutigen Methode, β-Chlorhydrine darzustellen, umgesehen. Eine solche war ja von L. Henry[1]) aufgefunden worden und ging darauf aus, die leichter zugänglichen α-Chlorhydrine in β-Chlorhydrine mittels der Acetate zu überführen. Aber die Anwendung dieser Methode bei den Propylenchlorhydrinen[2]) hatte schon gezeigt, ebenso überraschend wie unzweideutig, dass bei „der Überführung des α-Propylenchlorhydrins in β-Verbindung" das erstgenannte in beinahe reinem Zustande zurückgewonnen wurde. S. Gabriel und H. Ohle[3]) hatten auch zu derselben Zeit bei den Umsetzungen von Propylenchlorhydrinen mit Phthalimid sich genötigt gesehen, die Annahme zu machen, daß die vermeintliche β-Verbindung ein Gemisch der Isomeren war. (Eine kleine Verschiedenheit mit meinem Resultate liegt somit vor, welche durch etwas verschiedene Versuchsbedingungen erklärt wird, da die von Henry gemachten Angaben nicht sehr genau sind. Das von mir zum Identifizieren benutzte Verfahren war jedoch ungleich schärfer!)

Es fehlt zurzeit noch eine allgemeine Methode für die Darstellung der β-Chlorhydrine. Ausser Henry haben mehrere Forscher sich darum bemüht, eine solche aufzufinden, aber ohne Erfolg. Es liegt nahe, die von Gabriel neuerdings studierten Amine[4]) zur Lösung des Problems heranzuziehen. Indessen habe ich meine eigenen Versuche in dieser Richtung bis auf weiteres liegen lassen, um dieselben in grösserem Umfange später aufnehmen zu können. Für die Reindarstellung des hier in Frage stehenden Chlorhydrins stand also kein anderer Weg offen als die Destillation aus einem Gemenge der Isomeren.

Die Isolierung desselben hatte auch ein allgemeines Interesse, indem von den aliphatischen Chlorhydrinen mit Chlor in sekundärer Stellung (oder tertiärer) — abgesehen von den symmetrisch gebauten Homologen des Äthylenchlorhydrins — keines noch bisher in reinem Zustande bekannt war[5]), obwohl mehrere solche in der Literatur an-

[1]) Bull. Acad. Belg. **1903**, 397.

[2]) L. Smith, Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, loc. cit.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 804 (1917). Mein Aufsatz war am 19. Juni 1917 an die Redaktion eingegangen.

[4]) Loc. cit., mehrere Aufsätze.

[5]) Siehe meine bereits zitierten Mitteilungen in der Zeitschr. f. physik. Chemie.

gegeben sind. Ferner sind von den symmetrischen Monoestern des Glycerins, sofern ich habe sehen können, nur Nitrat und Phosphat sicher rein isoliert.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden drei Spezialuntersuchungen ausgeführt, von welchen hier unten nur die Resultate erwähnt werden[1]): erstens, um Material herbeizuschaffen, Untersuchungen über die Isomerieverhältnisse bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Glycerin und bei der Addition von Chlorwasserstoff an Glyceringlycid, zweitens, um die Destillation möglichst effektiv zu machen, eine Studie über die Wirkung von den am häufigsten benutzten Dephlegmatoren im Vakuum.

Allgemeiner Teil.

1. Historisches.

Die Arbeitsmethode Hanriots war die folgende: Er sättigte Handelsglycerin mit Chlorwasserstoff bei etwas erhöhter Temperatur und erhitzte dann in geschlossenem Gefässe im Wasserbade einige Zeit, wonach das resultierende Produkt bei 18—20 mm fraktioniert wurde mit Anwendung eines Aufsatzes nach Le Bel-Henninger. Er erhielt dabei zwei Körper mit den Siedepunkten 139° und 146° (18 mm), von welchen er sagt, dass jeder vollständig homogen war und nicht durch weitere Fraktionierungen aufgeteilt werden konnte. Die relativen Mengen der beiden waren bei einer Synthese 800 g α- und etwa 50 g β-Verbindung. Die Analysen stimmen vorzüglich.

Die einzige physikalische Eigenschaft, die neben dem Siedepunkte bestimmt wurde, war das spez. Gewicht: für α-Verbindung 1·338 (bei 0°) und für das Isomere 1·328 (wahrscheinlich auch bei 0°, da keine besondere Angabe gemacht wird), also eine deutliche, wenn auch nicht grosse Verschiedenheit. Hier fügt Hanriot hinzu: „Les veritables différences entre ces deux corps sont tirées des propriétés chimiques et ressortiront de la suite de ce travail". Seine diesbezüglichen sehr ausgedehnten Versuche — Oxydation und Reduktion usw. — fielen indessen meistens negativ aus. Aus Epichlorhydrin und Wasser erhielt er einen mit seiner α-Verbindung „identischen Körper", schliesslich aus Allylalkohol und Hypochlorit ein Monochlorhydrin, das bei 145 bis 146° (20 mm) siedete und „alle physikalischen Eigenschaften des β-Monochlorhydrins besass". Über das spez. Gewicht findet man je-

[1]) Ihre Veröffentlichung soll in der nächsten Zeit erfolgen.

doch keine Angabe! Da indessen, wie erwähnt, bei dieser Addition vorwiegend α-Verbindung entsteht, ist auch dieser Versuch Hanriots von noch geringerem Wert, als er selbst angenommen hat.

Es war indessen immerhin möglich, dass der von Hanriot durch fraktionierte Destillation gewonnene, bei 146° siedende Anteil aus annähernd reiner Verbindung bestanden hätte. Das spez. Gewicht, welches ja eine Verschiedenheit weit über den Versuchsfehlern aufweist, konnte hier den Ausschlag geben. Kontrolle durch Siedepunktsbestimmungen ist in diesem Falle von geringem oder keinem Werte.

2. Darstellung des α-β-Gemisches.

Um den Erfolg der Destillationen zu sichern, musste folgendes beobachtet werden: Das zu benutzende Gemisch musste an β-Verbindung möglichst hochprozentig sein, die Fraktionierkolonne möglichst effektiv und der Druck sehr niedrig, damit die hier bei den Destillationen immer eintretenden Zersetzungen, die vor allem das im Rückstande bleibende symmetrische Isomere treffen, in weitest möglichem Umfange herabgesetzt werden.

Um das erwähnte Gemisch darzustellen, standen drei Reaktionen zu Gebote:

1. Einwirkung von Chlorwasserstoff (Schwefelchlorür usw.) auf Glycerin.
2. Addition von Chlorwasserstoff an Glyzeringlyzid.
3. Addition von Hypochlorit an Allylalkohol.

Die letzte Methode wurde sogleich verworfen, obgleich das bei dieser resultierende Produkt bei weitem reicher an β-Verbindung ist als bei den ersten. Sie ist nämlich sowohl kostspielig als zeitraubend. Die beiden ersten Methoden wurden bei wechselnden Versuchsbedingungen untersucht um diejenige aufzufinden, die in Bezug auf Schnelligkeit und Ausbeute an β-Verbindung sich am besten bewährte. Diese Untersuchungen (die erste Methode in Gemeinschaft mit E. Samuelsson[1]) werden später in dieser Zeitschrift veröffentlicht. Von den Ergebnissen war für das hier in Frage stehende Thema von Interesse: Durch Anwendung von Glycid kann man zwar zu einem an β-Verbindung reicheren Gemisch gelangen als mit Glycerin, die Verschiedenheit aber in dieser Hinsicht entspricht nicht der vermehrten

[1]) Kemisk Mineralogiska Föreningens festskrift vid dess 50-års jubileum. (Lund, C. W. K. Gleerup, 1918), 98—102.

Arbeit bei der Glycidmethode. Vielleicht kann es unter gewissen Umständen lohnend sein, eine an α-Isomerem sehr hochprozentige Fraktion, bei welcher durch Destillation nichts mehr ausgesondert werden kann, in Glycid zu verwandeln und dieses dann mit Hilfe von Chlorwasserstoff in ein Chlorhydringemisch überzuführen, das bei weitem mehr β-Verbindung enthält.

Früher[1]) habe ich eine spezielle Anreicherungsmethode für das β-Isomere im Gemisch vorgeschlagen und auch geprüft, nämlich die Zerstörung der viel leichter zersetzlichen α-Verbindung im Gemisch. Weitere Versuche über diesen Gegenstand — in Gemeinschaft mit E. Samuelsson — ergaben jedoch, dass hier in gewissen Fällen chlorfreie Nebenprodukte auftraten, welche wir in keiner Weise durch Destillation vom Chlorhydrin zu trennen vermochten: sowohl Vorlauf als Rückstand zeigten zu kleinen Chlorgehalt. Die Erklärung für dieses Verhalten habe ich erst neuerdings gefunden, worüber in anderem Zusammenhange berichtet werden soll. Das Auftreten des chlorfreien Nebenproduktes kann vermieden werden.

Hierdurch wird die vorgeschlagene Zerstörungsmethode wohl möglich, aber noch etwas unzuverlässig, weil unter gewissen Bedingungen auch eine Umlagerung von β- in α-Verbindung auftreten kann, wie ich an zitierter Stelle schon erwähnt habe.

Bemerkung: Die experimentellen Bedingungen für das Eintreten dieser Umlagerung habe ich noch nicht näher studiert, nur fand ich, dass Erwärmen dieselbe sehr beschleunigt. Man kann sich vom Mechanismus derselben folgende Vorstellung machen: Bei Einwirkung einer zur Zerstörung der ganzen Chlorhydrinmenge unzureichenden Quantität Alkali befindet sich im Gleichgewicht neben Chlorhydrin, Glycid und Alkalisalz noch etwas unverändertes Alkali, indem ja umgekehrt Glycid aus einer Salzlösung Chlor- und Wasserstoffionen aufnimmt, wodurch die Lösung schwach alkalisch wird.

$$HO.CH_2.\overset{O}{\overset{\frown}{CH}}.CH_2 + H\cdot OH' + Cl' \rightleftarrows \begin{matrix} HO.CH_2.CHOH.CH_2Cl \text{ (vorwiegend)} \\ HO.CH_2.CHCl.CH_2OH \end{matrix} + OH'.$$

Stellt man sich nun das Gleichgewicht als dynamisch vor, wird in jedem Augenblicke eine gewisse Chlorhydrinmenge zerstört und eine gleichgrosse zurückgebildet. Bei der Addition von Chlorwasserstoff an Glyceringlycid geht aber das Chloratom hauptsächlich in α-Stellung[2]). Die reinen Chlorhydrine werden in dieser Weise beide in Berührung mit Glycid und Chloriden teilweise ineinander umgewandelt. Mit Kenntnis teils der Zersetzungsgeschwindigkeiten durch Alkali, teils der Additionsgeschwindigkeiten von Chlorid und Wasserstoffionen (Chlorwasserstoff) zur Bildung von α- und β-Chlorhydrin kann man das Verhältnis zwischen den beiden Isomeren im Gleichgewicht berechnen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 729 (1918). Auch neue Versuche in Manuskript.

Durch Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure unter gewissen Bedingungen (siehe unten) stellte ich die Hauptmenge des Gemisches dar, mit einem Gehalt von 14—15% β-Verbindung. Im Laufe der Destillationen wurden daneben mittels der Glycidmethode einige 100 g dargestellt. Zur Verwendung kamen insgesamt etwa $2^1/_2$ kg Gemisch von obigem Gehalt. Hanriot hat mit nur etwa 7—8% gearbeitet[1]), wie eine Wiederholung seiner Synthese lehrte.

3. Die Destillation.

Hanriot benutzte einen Aufsatz nach Le Bel-Henninger mit 6 Kugeln, und auch ich bediente mich anfangs eines solchen, ging aber, nachdem ich, wie erwähnt, eine Anzahl Dephlegmatoren durchgeprüft hatte, zu zwei von S. Young[2]) vorgeschlagenen Aufsätzen über, die von etwa gleicher Wirkung im Vakuum waren. Sie sind an zitierter Stelle S. 689 und 696 abgebildet: die erste, „rod and disc stillhead" genannt, ist viel einfacher, aber ebensogut oder sogar besser als die zweite, „evaporator" genannt. Young hat dieseben bei gewöhnlichem Drucke verglichen, wobei er die letzte sehr überlegen fand. Inwieweit diese bemerkenswerte Verschiedenheit in der Wirkungsweise der Apparate bei gewöhnlichem und vermindertem Drucke für jedes beliebige Gemisch gilt, mag dahinstehen[3]). Es ist nicht undenkbar, dass z. B. die Viskosität des Gemisches von Einfluss ist, um nicht vom Siedepunkt zu sprechen. Die von mir vorgenommene Durchprüfung wurde mit den Glycerinmonochlorhydrinen vorgenommen, ganz einfach so, dass von einem hinreichend grossen Gemische von diesen gleich grosse Proben genommen wurden und destilliert, bis eine bestimmte Menge übergegangen war. Das Destillat wurde dann in bezug auf seinen Gehalt an den beiden Isomeren untersucht. Die Siedepunkte zu bestimmen, ist nicht möglich! Die Einzelheiten des Verfahrens sind in diesem Zusammenhange von keinem Belange. Über den ganzen Destillationsapparat siehe unten!

Man kann nicht, um grosse Wirkung zu erzielen, den Aufsatz beliebig hoch wählen, da gleichzeitig mit der Höhe die Überhitzung ge-

---

[1]) Über die Berechnung der prozentischen Zusammensetzung siehe unten.

[2]) Journ. Chem. Soc. **75**, 679 (1899).

[3]) Da die Herstellung des „Evaporators" nicht besonders leicht ist, können möglicherweise Details in der Konstruktion des Apparates eine ziemlich grosse Rolle spielen.

steigert wird, wodurch die Zerstörung des Rückstandes sich vermehrt. Ich wählte die Höhe derart, dass bei 10 mm die Temperatur des Metallbades etwa 40° über dem Siedepunkt lag. Übrigens wurden ziemlich kleine Portionen — höchstens 150 ccm — in Arbeit gebracht, gegen Ende sehr viel kleinere. Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Privatdozent M. Siegbahn konnten übrigens die Destillationen grösstenteils unter Zuhilfenahme einer Kapselpumpe bei sehr niedrigem Drucke ausgeführt werden. Die hierdurch bewirkte Siedepunktserniedrigung ist genügend, um die Zerstörung beinahe vollständig aufzuheben. Ich glaube kaum, dass man mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe die Trennung dieser Substanzen durchführen kann, jedenfalls nicht bei 20 mm!

Die Verfolgung der Reinigung durch Destillation konnte nicht wie erwartet durch die Bestimmung des spez. Gewichts stattfinden. Die Veränderungen waren von der Grösse der Versuchsfehler, also erst in der vierten Dezimalstelle. Es blieb somit nichts anderes übrig, als zur Bestimmung der alkalischen Zersetzungsgeschwindigkeit zu greifen, was ja in Betracht der viel grösseren Arbeit bei dieser mir nicht sehr verlockend schien.

Die Prinzipien dieser Arbeitsmethode sowie die Technik derselben sind früher[1]) beschrieben worden, und in dieser Mitteilung sind keine wesentlichen Abänderungen vorgenommen. Nur führte ich, um den kinetischen Koeffizienten schärfer berechnen zu können, eine auf folgende Überlegung gegründete Rechenweise ein: Die totale Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemisches ist im Anfang am grössten und sinkt dann immerfort, gegen Ende jedoch ziemlich langsam. Die nach dem bimolekularen Schema berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen also mit der Zeit abnehmende Werte, aber für dasselbe Gemisch resultiert immer bei einem gewissen Zersetzungsgrade — unabhängig von der Konzentration, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wurde — derselbe Koeffizient. Es gilt also diesen Zersetzungsgrad in bestmöglicher Weise zu wählen. Früher habe ich die Koeffizienten im Beginn der Reaktion ($t = 0$) zu berechnen versucht, was indessen daher unbequem ist, dass die einzelnen Bestimmungen in der Nähe von $t = 0$ immer unsicher sind und der Wert bei Null extrapoliert werden muss. Da bei einer rein nach dem bimolekularen Schema verlaufenden Reaktion bei äquivalenten Mengen die Geschwindigkeits-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 721 (1918).

konstante bei $x = \frac{a}{2}$[1] (a = Anfangskonzentration, x = zersetzte Menge) am genauesten bestimmt wird, wählte ich auch hier — was ja bei einem Gemische wohl auch annähernd richtig ist — denselben Zersetzungsgrad (50%) für die genaue Feststellung der zur Identifizierung dienenden „Konstante". Die Zeit, bei welcher $x = \frac{a}{2}$, wurde graphisch ermittelt aus einigen in der Nähe von diesem Punkte gemachten Bestimmungen.

Hier wurden insgesamt etwa 50 kinetische Serien (2—4 Bestimmungen in jeder) gemacht. Jedoch wäre diese Anzahl etwas niedriger gewesen, wenn ich vom Beginn mit demselben Aufsatze gearbeitet hätte.

4. Die Identifizierung der reinen β-Verbindung.

Von den Serien werden nur einige angeführt, welche die Zersetzungsgeschwindigkeiten bei den zuletzt erhaltenen Destillaten zeigen und zugleich den Beweis liefern, dass wir wirklich an der reinen β-Verbindung angelangt sind. Die Menge dieser war etwa 30 g[2].

Der Zersetzungskoeffizient mit Baryt bei 25° ist 0·80. Ich habe früher[3] rechnerisch diesen Koeffizienten zu 0·9 geschätzt und unter Zugrundelegung dieser Zahl einige Berechnungen über Zusammensetzungen von Gemischen ausgeführt. Diese sind folglich innerhalb der angegebenen Genauigkeit richtig.

Den Siedepunkt fand ich $5\frac{1}{2}$° höher als für das α-Isomere, was beinahe identisch ist mit dem von Hanriot gefundenen Unterschied 6—7°. Der absolute Wert Hanriots (146° für die β-Verbindung bei 18 mm) ist indessen entschieden zu hoch. Alle späteren Verfasser geben für die α-Verbindung etwa 10° niedriger als Hanriot (139°) an. Meine

[1] O. Bailly [Ann. chim. **6**, 268 (1916)] hat eine solche Berechnung für die monomolekulare Reaktion durchgeführt. Hier erhält man nach analoger, etwas vereinfachter Rechenweise durch Derivieren von

$$k = \frac{x}{ta(a-x)}$$

(der Fehler ist $\frac{dk}{k}$, k wird als Funktion von x betrachtet, der Zeitfehler vernachlässigt):

$$\frac{dk}{k} = \frac{a\,dx}{x(a-x)}.$$

Das Produkt $x(a-x)$ wird Maximum, wenn $x = \frac{a}{2}$; der Fehler also Minimum.

[2] Ich habe schätzungsweise berechnet, dass, wenn es möglich wäre, ohne Zersetzung zu destillieren, der Rückstand im Kolben bei einer einzigen Destillation reine β-Verbindung sein würde, wenn etwas mehr als 99·5% abdestilliert wären.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 83 (1918).

Bestimmungen waren: 119° und 124·5—125° bei 14—14½ mm unter unten anzugebenden Bedingungen.

Die vorzügliche Übereinstimmung im Unterschiede der Siedepunkte hat jedoch nicht viel zu sagen, da solche Bestimmungen — besonders damals, vgl. die Abweichung im absoluten Wert! — unsicher sind. Das spez. Gewicht gab auch die Entscheidung. Das spez. Gewicht fand ich beinahe identisch mit demjenigen der α-Verbindung, während Hanriot, wie oben erwähnt wurde, schon Differenzen in der zweiten Dezimalstelle hatte. Wahrscheinlich hat er ein durch die Zersetzungsprodukte der Destillation, Chlorwasserstoff und Wasser, verunreinigtes Gemisch in den Händen gehabt[1]). Seine Angabe über das spez. Gewicht der α-Verbindung stimmt mit der meinigen gut überein.

Die Molekulargewichte für die Isomeren sind identisch. Bis auf weiteres ist die Zersetzungsgeschwindigkeit das einzige Kennzeichen dieser Verbindung, welches ein genaues Identifizieren derselben gestattet. Zu erwähnen ist, dass die Viskosität der symmetrischen Verbindung entschieden grösser ist als diejenige der unsymmetrischen. Irgend einen praktischen Wert für Identifizieren kann doch diese schwer genau zu bestimmende Eigenschaft kaum bekommen.

Ein Oxydationsversuch mit Salpetersäure gab ein kompliziertes Resultat (siehe unten) und wurde nicht wiederholt, da ich mein Material für wichtigere Versuche brauchen muss.

Experimentelles.

1. Synthesen.

Bei der Darstellung des zu destillierenden Gemisches verfuhr ich folgendermassen[2]): Glycerin wurde mit k. Salzsäure 5 Stunden zu 120° erhitzt. Auf 97 g (95%-tiges) Glycerin kamen 150 g Säure. Das erhaltene, stark gefärbte Produkt wurde mit einem Aufsatze nach Wurtz im Vakuum destilliert, und das zwischen 110—150° übergehende (12 bis 15 mm) gesondert gesammelt. Diese Fraktion besteht aus beinahe reinem Chlorhydrin. Die Ausbeute von drei Portionen betrug etwa 130 g, bei Anwendung von regeneriertem Glycerin dagegen 160 g. Die Verschiedenheit wird daraus erklärt, dass im späteren Falle das Glycerin eine beträchtliche Menge Chlorhydrin vom Beginn enthält (möglicherweise Katalysatoren irgendeiner Art). Ausbeute bei neuem = 40%, bei regeneriertem Glycerin = 50%. Vom Glycerin geht etwas mehr als 10% verloren.

[1]) Er hat ja durchweg bei 18—20 mm destilliert.

[2]) L. Smith und E. Samuelsson, loc. cit. S. 98.

Die Zusammensetzung des Gemisches (Generalprobe) geht aus Tabelle 1 hervor (Baryt bei 25°). Es bedeuten:

a Konzentration in Grammäquivalenten von Chlorhydrin und Baryt,
x zersetzte Menge in Grammäquivalenten,
V Volumen des Reaktionsgemisches in ccm,
t Zeit in Sekunden,
C bimolekularer Geschwindigkeitskoeffizient (von $t = 0$ berechnet),
C_{50} derselbe bei $x = \frac{a}{2}$,
% ist $\frac{100 \cdot x}{a}$.

Chlorgehalt: Ber. 32·09; gef. 32·21 %.

Tabelle 1.

$a = 0{\cdot}01469$		$V = 70{\cdot}37$ ccm	
t	x	C	%
2	0·00333	9·97	23
5	0·00601	9·42	41
12	0·00894	8·81	61
30	0·01134	7·68	77

$C_{50} = 9{\cdot}1$, welches (siehe unten) 14 % β-Verbindung entspricht.

Einige 100 g mehr hochprozentiges Gemisch wurden aus Glycid dargestellt. Die Synthese desselben wurde hauptsächlich nach J. Nef[1]) ausgeführt und die Salzsäureaddition folgendermassen: 350 ccm konz. Salzsäure wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit so viel Wasser versetzt, dass beim Erwärmen etwa erst bei 80—90° Chlorwasserstoff zu entweichen begann. Durch den Kühler wurde dann ein Mol Glycid (74 g) in kleinen Portionen (Tropftrichter) zugeführt unter Umschütteln, indem gleichzeitig gelinde erwärmt wurde. Schlusstemperatur etwa 110°. Ausbeute 75 % rund. Die Reaktion ist ausserordentlich heftig. Die Zusammensetzung geht aus Tabelle 2 hervor (Chlorgehalt 31·96 %).

Tabelle 2.

$a = 0{\cdot}01564$		$V = 71{\cdot}17$ ccm	
t	x	C	%
5	0·00624	8·46	40
12	0·00918	7·58	59

[1]) Lieb. Ann. **335**, 191 (1904).

C_{50} wird $= 8{\cdot}1$ (ungefähr). Eine Kontrollbestimmung bei etwa derselben Konzentration ergab für den Zersetzungsgrad $49^1/_2\,\%$, $C = 8{\cdot}16$. Gehalt an β-Verbindung $20\,\%$.

2. Der Destillierapparat.

Bei Vakuumdestillation mit Aufsatz ist ein zweihalsiger Destillierkolben unentbehrlich, damit das Kapillarrohr leicht eingesetzt werden kann. Die Kapillare in denselben Kork wie den Aufsatz einzuführen ist lästig, wird jedoch mancherseits empfohlen. Siedesteine werden bei grösseren Flüssigkeitsmengen schliesslich unwirksam.

Von derartigen Kolben sind manche beschrieben worden, in welchen die Festsetzung der Kapillare in verschiedenen Weisen erzielt wird [Hanriot[1]), Kahlbaum, Willstätter[2])]. Ich machte eine, wie ich glaube, praktische Änderung, indem ich das Ansatzrohr für die Kapillare sehr eng wählte, nur 5—6 mm, etwa vom Durchmesser des Abflussrohres eines kleinen Fraktionierkolbens. In ein solches Rohr kann nur die Kapillare selbst eingesetzt werden, nicht das Rohr, auf welchem diese ausgezogen ist. Die Befestigung wird wie gewöhnlich erreicht durch einen dicken Schlauch. Die nötige Stabilität wird dem Ganzen durch Hinüberziehen eines gerade genug weiten Glasrohres gegeben. Solche Kolben stellt man in beliebiger Kleinheit selbst leicht aus gewöhnlichen Fraktionierkolben dar. Sie sind sehr handlich.

Der Aufsatz „disc and rod", der am meisten benutzt wurde, besteht aus einem geraden Rohr (hier innerer Durchmesser 15—16 mm), unten etwas verengt und oben mit Abflussrohr versehen. Im Rohre sitzt ein Glasstab (hier 45 cm) mit flachen Erweiterungen (hier 16 St. von 13 mm Durchmesser). Der Stab wurde so dick gewählt (5 mm), dass sich Erweiterungen von der genannten Weite eben leicht herstellen liessen. Der Abstand von der Flüssigkeitsoberfläche bis zum seitlichen Ansatzrohr war 64 cm.

Dieser Aufsatz, dessen ausserordentliche Einfachheit und Stärke[3]) schon Vorzüge sind, war früher nicht für Vakuum geprüft. Die Diskussion seiner Vorteile soll hier nicht Platz finden. Über seine Anwendung sei nur erwähnt, dass er beim Destillieren mit Filtrierpapier zu etwa zwei Drittel überzogen werden musste, damit nicht im unteren Teile kondensierte Flüssigkeit sich ansammeln sollte.

Als Vorlage benutzte ich am häufigsten eine von L. Ramberg[4]) vorgeschlagene, die aus einer grossen zylindrischen Waschflasche mit eingeschliffenem Helm besteht. Das Einflussrohr ist abgeschnitten und seitwärts gebogen. Das Destillat wird in eingestellten Präparatröhren aufgesammelt.

3. Die Eigenschaften des β-Chlorhydrins.

Die reine β-Verbindung wurde zuletzt nicht in einer Destillation isoliert, sondern in mehreren miteinander parallelen Serien von Destillationen. Hier wird zuerst das Resultat der letzten Destillationen in einer solchen Serie wiedergegeben.

[1]) Loc. cit.
[2]) Lieb. Ann. **378**, 149 (1910).
[3]) Neben leichter Herstellbarkeit.
[4]) Svensk Kem. Tidskr. XIV, 192 (1902).

Ich ging von einem Gemische aus, bei welchem die „kinetische Analyse“ [1]), Tabelle 3 (Chlorgehalt des Gemisches 31·84 %) ergab:

Tabelle 3.

	$a = 0{\cdot}01495$		$V = 69{\cdot}81$ ccm	
t	x	C	C' [2])	%
11	0·00195	0·91		13
			0·85	
27	0·00382	0·85		26
			0·79	
76	0·00718	0·81		48
			0·77	
225	0·01085	0·79		73

Nehmen wir an, die Konstante der β-Verbindung sei im Beginn (etwa 0·8[3]), und extrapolieren in Tabelle 3 den C-Wert für $t = 0$, resultiert etwa $C_0 = 1{\cdot}00$. Hieraus berechnet man den ungefähren Gehalt an β-Verbindung nach folgender Gleichung, in welcher 11·5 der Zersetzungskoeffizient für die α-Verbindung bei $t = 0$ ist: $100 = 11{\cdot}5x + (100 - x)\ 0{\cdot}8$; x wird gleich 2 % α-Verbindung.

Von diesem Gemisch wurde nun (bei 2 mm) ungefähr zwei Drittel abdestilliert und der Rückstand für sich im kleinen Claisenkolben durch Destillation gereinigt.

Die Zusammensetzung der übergegangenen zwei Drittel wird von Tabelle 4 gezeigt:

Tabelle 4.

$a = 0{\cdot}01628$		$V = 70{\cdot}84$ ccm	
t	x	C	%
53	0·00707	0·89	43
124	0·01015	0·82	62

Somit eine deutliche Anreicherung an α-Verbindung. Der destillierte Rückstand wurde dann untersucht (betreffs Analyse s. unten).

---

[1]) Ich habe der von mir bei den Chlorhydrinstudien benutzten Arbeitsweise den Namen „kinetische Analyse“ in der erwähnten Mitteilung über Propylenchlorhydrine (Zeitschr. f. physik. Chemie **93**; an die Redaktion eingegangen 19. 6. 1917) vorgeschlagen. M. Trautz benutzt (Zeitschr. f. anorg. Chemie **104**, 169 [1918]) denselben Namen für eine Methode, die an Hand seiner „Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit“ Stoffe qual. und quant. zu bestimmen gestattet, die weder rein darstellbar sind, noch bisher durch Schmelzdiagramme oder andere Methoden „analytisch zu fassen waren“. Der Name „kinetische Analyse“ kann übrigens in beiden Fällen berechtigt sein.

[2]) Zwischen t_1 und t_2 berechnet.

[3]) Niedrig geschätzt, vgl. unten.

Tabelle 5.

	$a = 0{\cdot}01498$		$V = 69{\cdot}83$ ccm	
t	x	C	C'	%
15	0·00241	0·855		16
			0·75	
25	0·00349	0·813		23
			0·82	
55	0·00603	0·818		40
			0·77	
120	0·00881	0·794		59
			(0·76)[1]	
200	0·01050	0·782		70
			Mittel 0·78	

Da die Tabelle mit zwei Einwägungen von Chlorhydrin gemacht ist, hat man es nicht nötig, Kontrollbestimmungen zu machen. Die Tabelle zeigt übrigens, dass wir es hier mit (praktisch genommen) reiner β-Verbindung zu tun haben; wie beim Äthylenchlorhydrin nehmen die Koeffizienten im Laufe der Reaktion mit etwas mehr als 5% ab von $x = \frac{a}{5}$ bis $x = \frac{4a}{5}$ [2].

C_0 wird 0·87—0·90, $C_{50} = 0{\cdot}80$.

In einer parallelen Serie von Destillationen kam ich zuletzt zu einem Produkt mit folgender Zersetzungsgeschwindigkeit (Chlorgehalt = 32·02%):

Tabelle 6.

	$a = 0{\cdot}01563$		$V = 70{\cdot}33$ ccm	
t	x	C	C'	%
20	0·00335	0·840		21
			0·78	
60	0·00688	0·801		43
			0·80	
110	0·00926	0·799		58
			(0·73)	
240	0·01182	0·762		74

Hier erhält man auch: $C_0 = 0{\cdot}87$—$0{\cdot}90$ und $C_{50} = 0{\cdot}80$. Man sieht auch, dass das Mittel von C' praktisch mit C_{50} zusammenfällt.

[1] Ein in dieser Weise bei Zersetzungen über 60% berechneter Wert muss immer etwas unsicher sein.

[2] Dass diese Erscheinung bei den indifferenten Chlorhydrinen eine vollständig allgemeine Erscheinung ist, scheint nicht ganz sicher zu sein. Sie hängt möglicherweise von der absoluten Grösse des Geschwindigkeitskoeffizienten ab. Für Äthylenchlorhydrin und β-Glycerinmonochlorhydrin sind diese indessen beinahe identisch. Die Abnahme hier ist natürlich mehr oder weniger vom Gegenwert des α-Isomeren abhängig!

Natürlich ist der erhaltene Körper nicht vollkommen rein, aber der Gehalt an „α" beträgt höchstens 1% (wie man rechnerisch schätzen kann; vgl. oben) und fortgesetzte Destillationen würden insofern sinnlos sein, als die dadurch bewirkten Änderungen in den Koeffizienten nur von der Grösse der Versuchsfehler wären.

Analyse.

0·1481 g Substanz verbrauchten nach Zersetzung mit Alkali 13·08 ccm 0·1023-norm. Silbernitrat.

0·1616 g Substanz gaben 0·1933 g CO_2 und 0·0896 g Wasser.

	Ber.	Gef.
Cl	32·09%	32·04%
C	32·58 „	32·63 „
H	6·38 „	6·20 „

Molekulargewichte der Isomeren.

I. 0·4651 g α-Verbindung in 15·36 g Wasser, Gefrierpunktserniedrigung 0·533°
II. 0·9551 „ „ „ 15·36 „ „ „ 1·071°

Molekulargewicht I. 108; II. 109 (korr. für Unterkühlung).

I. 0·3673 g β-Verbindung in 16·26 g Wasser, Gefrierpunktserniedrigung 0·395°
II. 1·1074 „ „ „ 16·26 „ „ „ 1·134°

Molekulargewicht I. 107; II. 113 (korr.)

Ber. für $C_3H_7O_2Cl = 110·5$.

Siedepunktsbestimmungen.

Versuchsbedingungen: 50 ccm Kolben mit einem kleinen Aufsatze nach Wurtz versehen, in dessen oberster Erweiterung die Thermometerkugel sich befand: Therm. korr., in D.; Metallbad ½ cm unter der Flüssigkeitsoberfläche, Temperatur des Bades 150—160°; feine Kapillare.

α-Isomere: 119—119·5°. Druck 14½ mm.
β-Isomere: 124·5—125°. „ 14½ „

Spezifische Gewichte.

Für reine β-Verbindung wurde gefunden:

Bei 0°: 1·3375
„ 20°: 1·3207
„ 20°: 1·3207.

Für ein Gemisch von 95% β- und 5% α-Verbindung:

Bei 0°: 1·3373
„ 20°: 1·3208.

Für reine α-Verbindung wurde früher bestimmt:

Bei 20°: 1·3216 und 1·3213.

Hanriot führt für diese an: $D_0 = 1{\cdot}338$, während ich bei derselben Temperatur (für ein Destillat, das noch ein wenig β-Verbindung enthielt) $D_0 = 1{\cdot}337$ gefunden habe.

Oxydationsversuch.

Hiervon sei kurz erwähnt: Die Oxydation wurde in hauptsächlicher Übereinstimmung mit v. Richter[1]) vorgenommen: mit der dreifachen Menge konz. Salpetersäure. Der schliesslich erhaltene Ätherextrakt wurde nach Verjagen des Äthers $^3/_4$ Stunde im Wasserbade erhitzt und dann fünf Tage im Vakuumexsiccator getrocknet. Rückstand: Wasserlösliches hellgelbes Öl; es trat keine Kristallisation ein (auch nicht beim Kühlen).

1.	0·2105 g	verbrauchten bei	Neutralisation	12·26 ccm	0·1064-norm. Baryt
2.	0·2105 „	„	„ Erwärmen mit Baryt	14·60 „	0·1064-norm. „
3.	0·2105 „	„	„ Titrieren	11·01 „	0·1023 Silbernitrat.

Berechnet: 1. und 2. 15·89 ccm; 3. 16·53 ccm.

Bei Erwärmen mit Wasser geht das Produkt in ein im Wasser schwerlösliches Öl über.

Die Oxydation ist somit nicht in dieser einfachen, für die isomere Verbindung benutzten Weise durchzuführen.

4. Über die Bestimmung der Zusammensetzung von Glycerinmonochlorhydringemischen.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, liegt die Möglichkeit vor, die relativen Mengen von den Komponenten in einem Gemisch zu berechnen, wenn man die totale Zersetzungsgeschwindigkeit mit Alkali und die Geschwindigkeitskoeffizienten der Bestandteile kennt. Die Prüfung der Berechnungsmethode wurde auch vermittels der Glycerinmonochlorhydrine vorgenommen, wobei die Zersetzungen von Gemischen bekannten Gehalts verfolgt wurden. Die Berechnungen erscheinen in anderem Zusammenhange; mit Hilfe der gewonnenen

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2], **20**, 193 (1879).

Kenntnis von Zusammenhang zwischen Gehalt an β-Verbindung und Reaktionskoeffizienten kann man indessen rein empirisch (auf graphischem Wege) dasselbe wie mit Berechnungen erzielen. Die Kurve für den Zusammenhang zwischen Gehalt und Geschwindigkeit (C_{50}) wird hier nicht wiedergegeben, nur folgende Zahlen:

C_{50} :	11·05	10·4	9·7	8·9	8·1
Gehalt an β:	0	5	10	15	20 %

Aus dieser Tabelle sind die in dieser Arbeit S. 732 und S. 733 angegebenen Prozentzahlen entnommen. Man sieht auch, dass die Gehaltsbestimmung etwa auf 1% genau geschehen kann.

Lund, Chem. Laboratorium der Universität. November 1919.

Über einige Formeln der Thermodynamik.

Von

Rudolf Wegscheider.

(Eingegangen am 10. 1. 20.)

Für die Anwendung der Thermodynamik auf chemische Vorgänge findet man bei verschiedenen Verfassern nicht selten etwas verschiedene Formeln. Die Unterschiede betreffen meist bloss Glieder, welche die Ergebnisse entweder nicht messbar oder doch nur unerheblich beeinflussen. Immerhin ist es aber wünschenswert, sich darüber klar zu werden, aus welchen Ursachen diese Unterschiede entspringen. Diesem Zweck sollen die folgenden Darlegungen dienen, welche sich mit drei besonders wichtigen Formeln beschäftigen.

I. Die Gleichgewichtsisotherme in verdünnten Lösungen.

Van't Hoff[1]) hat der Theorie der verdünnten Lösungen das Gesetz des osmotischen Drucks $Pv = RT\mu$ zugrunde gelegt (P osmotischer Druck, v Volum der Lösung, μ Molenzahl des gelösten Stoffs). Hieraus folgt für die Gleichgewichtskonstante $lK_c = \Sigma\nu lc$ (c räumliche Konzentration = Mole in der Volumseinheit, ν die in der Reaktionsgleichung auftretenden Koeffizienten, und zwar negativ genommen für die auf der linken Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe). Man findet häufig die Auffassung, dass die van't Hoffsche Ableitung die Gültigkeit dieser Gleichgewichtsbedingung bei konstantem Volum ergebe. Dies ist aber nicht der Fall. Eine genauere Betrachtung des van't Hoffschen Beweises zeigt vielmehr, dass diese Gleichgewichtsbedingung dann herauskommt, wenn der Teildruck des Lösungsmittels in den Lösungen immer derselbe ist. Da sich hierzu der wechselnde

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 498 (1887).

osmotische Druck addiert, ist der Gesamtdruck der auftretenden Lösungen je nach der Konzentration verschieden. Auf konstantes Volum bezieht sich der Beweis nur insofern, als er die Druckabhängigkeit des Volums vernachlässigt. Der Beweis wird mit Hilfe von zwei „Gleichgewichtskästen" geführt; das sind starre Gefässe, in denen sich Reaktionsgemische bei zwei verschiedenen Konzentrationen im Gleichgewicht befinden. Befördert man gleichzeitig die auf der einen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffmengen einzeln, gelöst im Lösungsmittel, umkehrbar (mittelst halbdurchlässiger Wände) in den Gleichgewichtskasten hinein, die auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffmengen ebenso heraus, so hat sich nach van't Hoff im Gleichgewichtskasten wegen der fortwährenden Gleichgewichtseinstellung nichts geändert[1]). Es sind aber die in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen umgesetzt worden. Den Umsatz in der entgegengesetzten Richtung bewirkt man, indem man die aus dem ersten Gleichgewichtskasten herausbeförderten Stoffe in den zweiten einführt, und die Produkte, die aus ihnen entstehen, herausbefördert. So hat man einen Kreisprozess, der bei isothermer Ausführung die Arbeit Null geben muss. Die Arbeitsleistungen treten ausschliesslich ausserhalb der Gleichgewichtskästen auf und sind von zweierlei Art.

Die eine Art von Arbeiten tritt beim Ein- oder Austritt von Lösungen oder Lösungsmittel in die oder aus den Gleichgewichtskästen auf. Hierbei müssen halbdurchlässige Wände benutzt werden, welche das Lösungsmittel und den durchtretenden gelösten Stoff durchlassen, die übrigen im Gleichgewichtskasten gelösten Stoffe dagegen nicht. Die ein- oder austretenden Lösungen müssen als Lösungsmittel für die übrigen im Gleichgewichtskasten gelösten Stoffe betrachtet werden können und müssen daher den die Wand durchdringenden Stoff in derselben Konzentration enthalten wie der Gleichgewichtskasten.

Eine zweite Art von Arbeit wird dadurch bedingt, dass diese Einzellösungen beim Austritt aus dem einen und beim Eintritt in den anderen Gleichgewichtskasten verschiedene Konzentration haben müssen. Inzwischen muss daher die erforderliche Konzentrationsänderung umkehrbar durchgeführt werden. Die hierbei auftretende Arbeitsleistung des Systems ist durch das angenommene Gesetz des osmotischen Drucks als $\nu RTl\frac{c_1}{c_2}$ gegeben, wo ν die Anzahl der in der Reaktionsgleichung

---

[1]) Dies ist bezüglich des Lösungsmittels nur bei Reaktionen ohne Änderung der Molekelzahl richtig; darauf wird im folgenden zurückgekommen.

vorkommenden Mole des betreffenden Stoffes, c_1 und c_2 die Konzentrationen zu Beginn und am Schluss der Konzentrationsänderung sind.

Wenn die Arbeitsleistungen erster Art sich gegenseitig aufheben, so folgt in bekannter Weise $\Sigma \nu l \frac{c_1}{c_2} = 0$ oder $\Sigma \nu l c = lK$, wo die ν jetzt mit entgegengesetztem Zeichen einzusetzen sind, je nachdem die Stoffe auf der einen oder anderen Seite der Reaktionsgleichung stehen. Die Bedingungen für das Verschwinden der Arbeiten erster Art sind also zugleich Bedingungen für die Gültigkeit der van't Hoffschen Formel.

Das Verschwinden der Arbeiten erster Art erfordert nun drei Annahmen: 1. Man muss dem Lösungsmittel sowohl in den Gleichgewichtskästen als in den Hilfslösungen und in der Umgebung den gleichen Druck π zuschreiben. Dann ist aber der Gesamtdruck der Lösungen $\pi + \Sigma P$, wo ΣP die Summe der osmotischen Drucke der gelösten Stoffe. Die Gleichgewichtsbedingung gilt also nur, wenn mit einer Änderung der Zusammensetzung einer Lösung auch ihr Gesamtdruck derart verändert wird, dass der Teildruck des Lösungsmittels immer derselbe bleibt. 2. Die Lösungen müssen so verdünnt sein, dass ihr Volum als additiv betrachtet werden darf ($\mu_0 v_0 + \Sigma \mu_1 v_1$, wo μ_0 die Molenzahl des Lösungsmittels). 3. Die Volume v_0, v_1 usw. müssen vom Druck unabhängig sein.

Für einen der an der Reaktion beteiligten Stoffe ergibt sich bei Zutreffen dieser Bedingungen folgendes. Es sei seine Konzentration in den beiden Gleichgewichtskästen c' und c'', die osmotischen Teildrucke P' und P''. Um ν Mole aus dem ersten Kasten herauszubefördern, muss das Volum $v' = \mu_0' v_0 + \nu v_1$ austreten. Dabei leistet das System die Arbeit $(\pi + P')v' = \pi(\mu_0' v_0 + \nu v_1) + RT\nu$. Dann wird die Lösung mit Hilfe von reinem Lösungsmittel vom Druck π auf die Konzentration c'' gebracht. Hierfür ist (unter Benutzung der Annahme 3.) das Lösungsmittelvolum $(\mu_0'' - \mu_0')v_0$ erforderlich und wird vom System die Arbeit $\nu RTl \frac{c'}{c''}$ geleistet. Diese Lösung wird in den zweiten Gleichgewichtskasten unter dem Druck $\pi + P''$ eingeführt. Das eingeführte Volum ist $v'' = \mu_0'' v_0 + \nu v_1$, die vom System geleistete Arbeit $-(\pi + P'')v'' = -\pi(\mu_0'' v_0 + \nu v_1) - RT\nu$. Zusammen ist diese Arbeitsleistung hinsichtlich dieses einen Stoffes

$$\nu RTl \frac{c'}{c''} - \pi(\mu_0'' - \mu_0')v_0,$$

da die Glieder $RT\nu$ und $\pi \nu v_1$ herausfallen.

Die gesamte Lösungsmittelabgabe des ersten Gleichgewichtskastens ist $v_0 \Sigma \mu_0'$, die des zweiten $-v_0 \Sigma \mu_0''$, entsprechend der gesamten aus der Umgebung aufgenommenen Flüssigkeit $v_0 \Sigma(\mu_0'' - \mu_0')$. Da aber die Zusammensetzung der Gleichgewichtskästen unverändert bleiben soll, müssen diese Änderungen dadurch ausgeglichen werden, dass die Gleichgewichtskästen durch Übertritt von Lösungsmittel aus der bzw. in die Umgebung

wieder auf den ursprünglichen Stand gebracht werden. Hierbei leisten die Gleichgewichtskästen die Arbeiten $-\pi v_0 \mu_0'$ und $+\pi v_0 \mu_0''$. Somit ist die gesamte Arbeit des Systems

$$RT\Sigma\nu l\frac{c'}{c''}+\pi\Sigma(\mu_0'-\mu_0'')v_0-\pi\Sigma\mu_0'v_0+\pi\Sigma\mu_0''v_0=RT\Sigma\nu l\frac{c'}{c''}.$$

Man sieht, dass dieser Schluss hinfällig würde, wenn nicht in allen Gliedern dasselbe π auftreten würde. Ebenso würde er hinfällig, wenn v_0 vom Druck abhängen würde, da die Herausschaffung von Lösungen unter einem von der Konzentration abhängigen Druck $\pi+P$, die Hineinschaffung des Lösungsmittels unter dem Druck π erfolgt. Dagegen kann man nicht sagen, dass die so erhaltene Gleichgewichtsbedingung sich auf konstantes Volum bezieht. Denn beim Umsatz der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen tritt unter den gemachten Voraussetzungen die Volumänderung $\Sigma\nu v_1$ ein.

Der Einfluss des Drucks auf das Gleichgewicht kann bei den gemachten Annahmen nicht richtig berechnet werden, da die offenbar vorhandene Druckabhängigkeit von v_0 vernachlässigt wird. Für die Abhängigkeit seiner Gleichgewichtskonstante von der Temperatur gibt van't Hoff die Formel

$$\frac{\partial lK}{\partial T}=-\frac{Q_v}{RT^2}.$$

Die Ableitung dieser Formel ist keineswegs durchsichtig. Es braucht kaum gesagt zu werden, dass die Bemerkung, van't Hoff habe seine Ableitung nicht in allen Einzelheiten genau durchgeführt, keineswegs eine Verkleinerung seiner grossen Leistung bedeutet. Ihr Wert beruht ja in der Erkennung neuer Zusammenhänge und wird nicht dadurch geschmälert, dass diese Erkenntnis nicht auf dem denkbar besten Weg gewonnen wurde.

Planck[1]) hat abweichend von van't Hoff die Thermodynamik der verdünnten Lösungen auf die Annahme gegründet, dass Volum und innere Energie streng additiv seien und dass ein stetiger Übergang in den idealen Gaszustand möglich sei. Seine durchwegs strenge Ableitung führt zu den Formeln

$$lK=\Sigma\nu lx,\quad \frac{\partial lK}{\partial T}=-\frac{Q_p}{RT^2},\quad \frac{\partial lK}{\partial p}=-\frac{\Delta v}{RT},$$

wo die x die Molenbrüche, Δv die Volumänderung beim Umsatz der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen, Q_p die Wärmetönung bei konstantem Druck ist. Während die Formeln von van't Hoff und Planck für den idealen Gaszustand identisch sind, ist das für verdünnte Lösungen nicht der Fall. Das geht am klarsten daraus

[1]) Wied. Ann. d. Physik **32**, 485 (1887).

hervor, dass die Formeln von Planck zu einer Formel für den osmotischen Druck führen, die sich von der von van't Hoff zugrunde gelegten etwas unterscheidet[1]). Aus der Planckschen Darstellung sieht man dies daraus, dass zwei Vernachlässigungen[2]) eingeführt werden müssen, um auf das van't Hoffsche Gesetz zu kommen. Die Plancksche Gleichgewichtsisotherme geht in die van't Hoffsche über, wenn man statt des Volums der Lösung das des Lösungsmittels und statt der Summe der Molenzahlen die Molenzahl des Lösungsmittels einsetzt, also nur für unendlich verdünnte Lösungen.

Am einfachsten erhält man das den Planckschen Annahmen entsprechende Gesetz des osmotischen Drucks, wenn man von der von mir gegebenen Darstellung der Gleichgewichtskonstanten in heterogenen Systemen bei ungleichförmigem Druck[3]) Gebrauch macht. Betrachtet man den Übergang des Lösungsmittels aus dem reinen Lösungsmittel in die Lösung und versieht man die auf das reine Lösungsmittel bezüglichen Grössen mit einem $'$, so gibt Gleichung (1) $\frac{(\varphi-\varphi')}{R}=l x_0$, wo x_0 der Molenbruch des Lösungsmittels in der Lösung ist. Die Aufgabe besteht nun darin, den Zusammenhang zwischen x_0 und dem Überdruck der Lösung zu finden. Durch Differentiation nach dem Druck der Lösung erhält man

$$\frac{\partial l x_0}{\partial p}=\frac{\partial \varphi}{R\partial p}=-\frac{v_0}{RT}, \tag{1}$$

wo v_0 das Volum eines Mols des Lösungsmittels ist. Integriert man unter der ungenauen Annahme, dass v_0 als konstant betrachtet werden darf, so folgt

$$l x_0=-\frac{v_0 p}{RT}+\text{konst.}$$

Die Integrationskonstante bestimmt sich daraus, dass für $x_0=1$ der Druck der Lösung gleich dem des reinen Lösungsmittels p' wird. Daher ist

$$l x_0=-\frac{v_0(p-p')}{RT}=-\frac{v_0 P}{RT}, \tag{2}$$

wo P der osmotische Druck ist. Nun ist

$$l\left(\frac{1}{x_0}\right)=l\frac{(n_0+\Sigma n)}{n_0}=\frac{v_0 P}{RT},$$

wo n_0 die Molenzahl des Lösungsmittels, Σn die der gelösten Stoffe in der Lösung ist. Erst eine weitere Vernachlässigung (Beibehaltung bloss des ersten Gliedes in der Reihenentwicklung des Logarithmus) gibt

$$\frac{\Sigma n}{n_0}=\frac{v_0 P}{RT} \quad \text{oder} \quad PV=RT\Sigma n, \tag{3}$$

wo V nicht das Volum der Lösung, sondern das des Lösungsmittels in der Lösung ist.

---

[1]) Siehe z. B. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig 1906, S. 23 u. 86.

[2]) Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1897, S. 232 unten und 236 oben.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 240 (1912).

Würde man die Druckabhängigkeit von v_0 berücksichtigen, so würde noch weniger Übereinstimmung mit der van't Hoffschen Formel für den osmotischen Druck herauskommen. Setzt man z. B. v_0 als lineare Funktion des Drucks an, also $v_0 = a - bp$, so erhält man

$$l x_0 = -\frac{aP}{RT} + \frac{bP(P+2p')}{2RT}, \tag{4}$$

also Abhängigkeit des osmotischen Drucks von dem Druck, unter dem das Lösungsmitel steht, was ja durchaus wahrscheinlich ist.

Dass die Abweichung der van't Hoffschen Formel des osmotischen Drucks von der aus der Planckschen Annahme folgenden nicht etwa von der früher gemachten Vernachlässigung der Druckabhängigkeit des v_0 herrührt, sieht man auch, wenn man von der van't Hoffschen Formel ausgeht und daraus

$$\frac{\partial l x_0}{\partial p} = \frac{\partial x_0}{x_0 \partial p}$$

ableitet. Aus $PV = RT\Sigma n$, wo das Volum der Lösung $V = n_0 v_0 + \Sigma n v$, folgt

$$\frac{V \partial P}{\partial n_0} + P\left(v_0 + n_0 \frac{\partial v_0}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial n_0} + \Sigma n \frac{\partial v}{\partial P} \cdot \frac{\partial P}{\partial n_0}\right) = 0$$

oder

$$\frac{\partial P}{\partial n_0}\left[V + P\frac{\partial V}{\partial P}\right] + P v_0 = 0.$$

$$\frac{\partial V}{\partial P} = n_0 \frac{\partial v_0}{\partial P} + \Sigma n \frac{\partial v}{\partial P}$$

bedeutet die Volumänderung der Lösung durch Druckänderung, wenn man die ziemlich selbstverständliche Annahme macht, dass Änderungen des osmotischen und des äusseren Drucks die spezifischen Volume in gleicher Weise beeinflussen. Nun ist

$$\frac{\partial P}{\partial x_0} = \frac{\partial P}{\partial n_0} \cdot \frac{\partial n_0}{\partial x_0} \quad \text{und} \quad \frac{\partial x_0}{\partial n_0} = \frac{\Sigma n}{(n_0 + \Sigma n)^2},$$

daher

$$\frac{\partial P}{\partial x_0} = -\frac{P v_0 (n_0 + \Sigma n)^2}{\left(V + P\frac{\partial V}{\partial P}\right)\Sigma n},$$

endlich

$$\frac{\partial l x_0}{\partial P} = \frac{1}{x_0} \cdot \frac{\partial x_0}{\partial P} = -\frac{\left(V + P\frac{\partial V}{\partial P}\right)\Sigma n}{P n_0 v_0 (n_0 + \Sigma n)} = -\frac{V\left(V + P\frac{\partial V}{\partial P}\right)}{RT n_0 v_0 (n_0 + \Sigma n)}.$$

Dieser Ausdruck geht in den auf der Planckschen Grundlage ohne Vernachlässigung abgeleiteten

$$\frac{\partial l x_0}{\partial p} = -\frac{v_0}{RT},$$

wobei $\partial p = \partial P$, nur über wenn man

$$\frac{\partial V}{\partial P} = 0, \quad V = n_0 v_0$$

setzt und Σn neben n_0 vernachlässigt. Ersteres bedeutet Unabhängigkeit des Volums vom Druck, letzteres unendlich verdünnte Lösungen.

In ihren Grundlagen und in der Art der Durchführung ist die Planckschе Theorie der verdünnten Lösungen der van't Hoffschen jedenfalls überlegen. Von der Annahme der Additivität der Volume machen beide Theorien Gebrauch. Wird diese Annahme gemacht, so dürfte es keine nennenswerte Einschränkung des Gültigkeitsbereiches bedeuten, wenn ausserdem die Additivität der inneren Energien vorausgesetzt wird, wie es Planck tut[1]). Diese Grundlage ist befriedigender als die Annahme des van't Hoffschen Gesetzes des osmotischen Drucks. Denn die experimentelle Bestätigung des letzteren Gesetzes ist nur eine ganz beiläufige. Die neueren Versuche von Morse machen es wahrscheinlich, dass man eine bessere Übereinstimmung mit der Formel $PV = RTn$ erhält, wenn man als V nicht das Volum der Lösung, sondern das des Lösungsmittels in der Lösung einsetzt[2]). Das verlangt gerade die aus der Planckschen Theorie abgeleitete Näherungsformel.

Eine dritte, und zwar die älteste Ableitung der Gleichgewichtsisotherme ist die kinetische (Guldberg und Waage). Sie führt zu derselben Formel wie die van't Hoffsche, unterscheidet sich aber von letzterer dadurch, dass sie konstantes Volum voraussetzt. Als streng kann sie nicht gelten. Denn die Geschwindigkeitsgleichungen, auf denen sie fusst, sind nur durch Näherungsbetrachtungen abgeleitet und stehen auch mit den Versuchen nur in annähernder Übereinstimmung. In der Tat bekommt man nach Arrhenius[3]) einen besseren Anschluss an die Beobachtungen, wenn man die Geschwindigkeiten nicht den Konzentrationen, sondern den osmotischen Drucken proportional setzt. Diese beiden Annahmen würden bei Gültigkeit der van't Hoffschen Formel des osmotischen Drucks übereinstimmen, unterscheiden sich aber, wenn man die Planckschen Annahmen zugrundelegt.

Dass die Guldberg-Waage-van't Hoffsche Gleichgewichtsisotherme noch immer viel häufiger benutzt wird als die Planckschе, obwohl letztere theoretisch und wohl auch experimentell besser begründet ist, hat z. T. historische Ursachen. Der hauptsächlichste Grund aber, der auch jetzt noch zur Benutzung der räumlichen Konzentrationen nötigt, ist der, dass die wichtigsten Lösungsmittel assoziiert

[1]) Van't Hoff braucht diese Annahme bei der Ableitung der Gleichgewichtsisotherme nicht. Ich lasse es dahingestellt, ob sie nicht in der Ableitung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante versteckt vorkommt.

[2]) Vgl. Findlay, Der osmotische Druck, deutsch von Szivessy, S. 31.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 317 (1899).

sind. Da ihr Molekelzustand nur ungenügend bekannt ist, ist das Rechnen mit Molenbrüchen in diesen Fällen überhaupt nicht korrekt durchführbar. Aber für theoretische Überlegungen sind die auf das thermodynamische Potential gegründeten Formeln unbedingt vorzuziehen.

II. Der Temperaturkoeffizient der grössten gewinnbaren Arbeit.

Helmholtz[1]) hat die Gleichung

$$d\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{dQ}{T}$$

abgeleitet, in der F die freie Energie, Q die dem System zugeführte Wärme bedeutet. Da die Abnahme der freien Energie gleich der vom System bei umkehrbarer Ausführung geleisteten Arbeit A ist, kann man auch schreiben

$$Td\frac{\partial A}{\partial T} = dQ$$

und wegen $dQ = dU + dA$ auch

$$dU + dA = Td\frac{\partial A}{\partial T}.$$

Die Gleichung wurde unter der Annahme abgeleitet, dass der Zustand des Systems durch die Temperatur und im übrigen durch Parameter bestimmt ist, welche so gewählt sind, dass bei ihrer Konstanz Änderung der Temperatur mit keiner Arbeitsleistung verbunden ist. Hierdurch ist z. B. der Druck als Parameter ausgeschlossen, da Temperaturänderungen bei konstantem Druck Volumänderungen und damit Arbeitsleistungen hervorrufen können. Über die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Formel herrscht keine volle Übereinstimmung[2]). Es soll daher im folgenden untersucht werden, welche Voraussetzungen bei der Ableitung der Helmholtzschen Gleichung eingeführt werden müssen.

Mit Δ sollen Änderungen in einem System infolge eines isothermen Vorgangs bezeichnet werden. Man kann von der Gleichung $\Delta A = -\Delta U + T\Delta S$ ausgehen. Diese Gleichung gilt bei isothermen Vorgängen auch für endliche Zustandsänderungen und führt nur die Voraussetzung ein, dass die isothermen Vorgänge umkehrbar sind.

---

[1]) Wiss. Abh. II, 978.

[2]) Siehe z. B. Gruner, Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 660 (1912); Boutaric, Journ. Chim. Phys. **11**, 638 (1913); v. Wesendonck, Verh. d. d. Physik. Ges. **15**, 839 (1913); **16**, 275 (1914); Nernst, Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss., Berlin 972 (1913).

Zu ihrer Ableitung sind nur erforderlich das Gesetz der Erhaltung der Energie, der Satz, dass die Entropie bei umkehrbaren Vorgängen im ganzen unverändert bleibt, und der Satz, dass bei konstanter Temperatur die Entropieänderung in der Umgebung (die Vorgänge in der Umgebung als umkehrbar vorausgesetzt) durch den Quotienten aus Wärmeabgabe des Systems und absoluter Temperatur gegeben ist. Alle diese Sätze gelten auch für endliche Zustandsänderungen.

Es ist wichtig hervorzuheben, dass der Bedingung der Umkehrbarkeit des betrachteten isothermen Vorgangs genügt ist, wenn jede Veränderung derart erfolgt, dass eine der wirkenden Kraft genau gleiche Gegenkraft überwunden wird. Es ist aber nicht notwendig, dass die aufeinanderfolgenden Zustände Gleichgewichtszustände bezüglich jeder im System möglichen Veränderung seien. Beispielsweise genügen der Bedingung der Umkehrbarkeit Druck- und Volumänderungen des Knallgases bei Zimmertemperatur, wenn der Gegendruck gleich dem Druck des Gasgemisches ist, obwohl Knallgas bei Zimmertemperatur sich nicht im chemischen Gleichgewicht befindet, oder die elektromotorische Kraft eines mit übersättigten Lösungen gefüllten galvanischen Elements[1]). Gerade darauf, dass nicht das Vorliegen von Gleichgewichtszuständen im allgemeinen, sondern nur bezüglich der jeweils eintretenden Veränderung erforderlich ist, beruht die ausgedehnte Anwendbarkeit der Formel.

Die Änderung des betrachteten isothermen Vorgangs mit der Temperatur wird bestimmt durch

$$\frac{d\Delta A}{dT} = -\frac{d\Delta U}{dT} + T\frac{d\Delta S}{dT} + \Delta S. \qquad (5)$$

Nun wählt man als unabhängige Veränderliche die Temperatur, das Volum und jene sonstigen Parameter, deren Änderung multipliziert mit der zugehörigen Kraft die Arbeitsleistungen ergibt. Hierdurch wird die Beschränkung eingeführt, dass bei Anwendung der Gleichung (5), also bei Änderung der Temperatur des isothermen Vorgangs diese Parameter einschliesslich des Volums unverändert gehalten werden müssen. Es ist nicht notwendig, dass diese Parameter beim isothermen Vorgang konstant sind. Daher ist auch die Meinung irrig, die Helmholtzsche Gleichung gelte nur bei konstantem Volum. Erforderlich ist aber für ihre Gültigkeit, dass die Volumänderungen bei verschiedenen Temperaturen dieselben bleiben. Nicht anwendbar ist die Helmholtzsche Formel (was gewöhnlich nicht beachtet worden ist) auf vollständige Gleichgewichte; denn bei diesen ist die Bedingung nicht erfüllt, dass Temperatur und Volum unabhängige Veränderliche seien.

Unter der gemachten Voraussetzung ist

$$\frac{d\Delta U}{dT} = T\frac{d\Delta S}{dT}\,^{2}).$$

---

[1]) Über die Wege zur umkehrbaren Ausführung einer Umwandlung vgl. auch Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 224 und die Beispiele S. 233, 237 (1912).

[2]) Beweis z. B. in Winkelmanns Handb. d. Physik, 2. Aufl., III, 603.

Ferner gilt für einen umkehrbaren Vorgang

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Daher wird

$$T\left(\frac{d\Delta A}{dT}\right)_v = \Delta Q = \Delta U + \Delta A. \tag{6}$$

Findet der isotherme Vorgang bei konstantem Volum oder in einem idealen Gas statt, so kann man ΔU durch $-Q_v$ (gewöhnliche Wärmetönung bei konstantem Volum) ersetzen.

Diese Helmholtzsche Gleichung gibt also die Änderung der grössten gewinnbaren Arbeit mit der Temperatur an, wenn *derselbe*[1]) isotherme Vorgang in einem System, das kein vollständiges Gleichgewicht bildet, bei verschiedenen Temperaturen derart ausgeführt wird, dass die Änderungen des *Volums* und der sonstigen Parameter, deren Änderungen mit den Kräften multipliziert die Arbeiten geben, genau dieselben bleiben. Hervorzuheben ist auch, dass ΔQ im allgemeinen nicht die Wärmezufuhr bei konstantem Volum bedeutet. Es bedeutet vielmehr die Wärmezufuhr (negative Wärmetönung) unter den Bedingungen, unter denen der betrachtete Vorgang umkehrbar und isotherm ausgeführt wird.

Nernst[2]) hat mit Recht betont, dass eine der Helmholtzschen ähnliche Formel bei konstantem Druck gelte. Die folgende Ableitung soll zeigen, welche Bedeutung dann die in der Formel auftretenden Grössen haben. Man kann wieder von Gleichung (5) ausgehen. Die Arbeit soll die Form haben $pdv + Pdx$, wo p der Druck, P Kräfte, die dx andere Veränderungen sind, die mit den Kräften multipliziert die Arbeiten geben. Nun sollen Druck und Temperatur als unabhängige Veränderliche gewählt werden. Vom Volum soll angenommen werden, das es nur eine Funktion von p und T ist. Hierin steckt in manchen Fällen eine gewisse Vernachlässigung, von der abzugehen die physikochemischen Beobachtungen bisher keinen Anlass bieten. Vernachlässigt wird z. B. die äusserst geringe Volumänderung, welche die Körper infolge elektrischer Ladungen erfahren. Die x sind unabhängige Veränderliche. Daher ist

$$dQ = dU + dA = \frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial p}dp + \Sigma\frac{\partial U}{\partial x}dx + p\frac{\partial v}{\partial T}dT + p\frac{\partial v}{\partial p}dp + \Sigma P dx.$$

[1]) Daher müssen insbesondere auch die Zusammensetzung der Phasen und ihre Änderungen dieselben bleiben.

[2]) Vorwort in Pollitzer, Berechnung chemischer Affinitäten, Stuttgart 1919, S. 2.

Ferner ist

$$dQ = T\,dS = T\frac{\partial S}{\partial T}dT + T\frac{\partial S}{\partial p}dp + T\Sigma\frac{\partial S}{\partial x}dx.$$

Da diese Gleichungen auch für $dp = dx = 0$ gelten müssen, folgt

$$\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}.$$

Wenn $\Delta U = U_1 - U_0$, wo U_1 und U_0 die Werte der inneren Energie am Ende und zu Beginn des betrachteten isothermen Vorgangs sind, und Δv und ΔS ebenso die Änderungen der Werte dieser Grössen während des isothermen Vorgangs bedeuten, kann die vorstehende Gleichung sowohl auf die Anfangs-, als auf die Endwerte angewendet werden. Zieht man von der Gleichung für die Endwerte die Gleichung für die Anfangswerte ab, so erhält man

$$\frac{\partial U_1}{\partial T} - \frac{\partial U_0}{\partial T} + p_1\frac{\partial v_1}{\partial T} - p_0\frac{\partial v_0}{\partial T} = T\left(\frac{\partial S_1}{\partial T} - \frac{\partial S_0}{\partial T}\right)$$

oder

$$\frac{\partial \Delta U}{\partial T} + \frac{\partial \Delta pv}{\partial T} = T\frac{\partial \Delta S}{\partial T}.$$

Somit geht Gleichung (5) über in

$$\left(\frac{d\Delta A}{dT}\right)_p = \frac{d\Delta pv}{dT} + \frac{\Delta Q}{T} = \frac{d\Delta pv}{dT} + \frac{\Delta U + \Delta A}{T}. \qquad (7)$$

Ein Sonderfall der Gleichung (7) ist die von Planck[1]) abgeleitete Formel

$$F - W = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p.$$

F bedeutet darin das thermodynamische Potential bei konstantem Druck, W die Wärmefunktion $U + pv$. Bei der Ableitung wurde die Beziehung

$$dS = \frac{(dU + p\,dv)}{T}$$

benutzt, also vorausgesetzt, dass die Arbeitsleistung nur in der Überwindung eines äusseren Druckes besteht. Dann ist

$$\Delta F = -\Delta A + \Delta pv, \quad \Delta W = \Delta U + \Delta pv,$$

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_p + \frac{\partial \Delta pv}{\partial T}.$$

Beim Einsetzen fällt Δpv heraus und man erhält

$$-\Delta A - \Delta U = -\Delta Q = T\left(-\frac{\partial \Delta A}{\partial T} + \frac{\partial \Delta pv}{\partial T}\right).$$

---

[1]) Siehe Nernst, Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 977 (1913).

Bei Vorgängen in idealen Gasen ohne Änderung der Molekelzahl ist $pv = RT\Sigma n$ bei konstanter Temperatur konstant, daher $\Delta pv = 0$. In diesem Fall wird Gleichung (7) formal identisch mit (6). Aber immer unterscheidet sich Gleichung (7) von (6) dadurch, dass sie anzuwenden ist, wenn *derselbe* isotherme Vorgang in einem System, welches kein vollständiges Gleichgewicht bildet, bei verschiedenen Temperaturen derart ausgeführt wird, dass die Änderungen des *Drucks* (statt des Volums) und jener Parameter, deren Änderungen mit den Kräften multipliziert die nicht in der Überwindung des äusseren Drucks bestehenden Arbeiten geben, genau dieselben bleiben. ΔQ ist wieder die Wärmezufuhr unter den Bedingungen, unter denen der betrachtete Vorgang umkehrbar und isotherm ausgeführt wird.

Findet der isotherme Vorgang *unter konstantem Druck* statt, so kann man auch schreiben

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{d\Delta A'}{dT}\right)_p = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta U + \Delta A}{T} = \frac{\Delta U + \Delta A' + p\Delta v}{T} \\ = \frac{-Q_p + \Delta A'}{T}\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

wo $\Delta A' = \Delta A - p\Delta v$ die Arbeitsleistung mit Ausnahme der zur Überwindung des äusseren Drucks aufgewendeten und Q_p die gewöhnliche Wärmetönung bei konstantem Druck ist. Diese Arbeit $\Delta A'$ ist es, welche bei isobaren Vorgängen eine besondere Rolle spielt, indem sie z. B. bei geeigneter Ausführung als elektrische Arbeit zum Vorschein kommen kann[1]). Denn dadurch, dass Temperatur und Druck vorgeschrieben sind, ist auch der Wert von $p\Delta v$ und damit auch die Arbeit festgelegt, die nicht anders als in Form der Überwindung des äusseren Drucks gewonnen werden kann. Formel (8) ist jene, welche auf galvanische Elemente unter konstantem Druck und bei unveränderter Zusammensetzung der Lösungen[2]) anzuwenden ist. Dass es in diesem Fall praktisch gleichgültig ist, ob man sie oder Gleichung (6) verwendet, kommt von der Kleinheit der Arbeit $p\Delta v$ her.

Formel (8) ist bereits von Gruner[3]) und für die elektrische Arbeit schon früher von Lorenz und Katayama[4]) abgeleitet worden. Unter Anwendung der hier benutzten Zeichen hat sie bei Gruner die Form

$$-\Delta A = \Delta(U + pv) - T\frac{d\Delta A}{dT} + p\left(T\frac{d\Delta v}{dT} - \Delta v\right).$$

[1]) Vgl. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 232 (1912).

[2]) Auf den Fall, dass die Lösungen bei jeder Temperatur gesättigt sind, ist sie nicht anwendbar.

[3]) Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 661, Gleichung (7), (1912).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 119 (1908).

Die Identität dieser Form mit der von mir gegebenen ergibt sich leicht, wenn man beachtet, dass ein isobarer Vorgang betrachtet wird (also $\Delta pv = p\Delta v$). Die Breite des Anwendungsgebietes dieser Formel wird allerdings aus der Darstellung Gruners nicht klar ersichtlich, da diese zu der Meinung Anlass geben könnte, dass sie sich nur auf Vorgänge beziehe, bei denen jederzeit chemisches Gleichgewicht herrscht[1]). Dann würden alle Veränderungen ausgeschlossen sein, bei denen durch Annäherung eines nicht im chemischen Gleichgewicht befindlichen Systems an das Gleichgewicht Arbeit gewonnen werden kann (z. B. auch die galvanischen Elemente).

Beispiele. Will man Gleichung (6) auf die Ausdehnung vollkommener Gase anwenden, so hat man bei verschiedenen Temperaturen dieselbe Volumänderung zu betrachten. Dann ist

$$\Delta Q = \Delta A = RTl\frac{v_2}{v_1}, \qquad \left(\frac{d\Delta A}{dT}\right)_v = Rl\frac{v_2}{v_1}.$$

Bei Anwendung der Formel (7) wäre bei verschiedenen Temperaturen dieselbe Druckänderung zu betrachten. Dann wird

$$\left(\frac{d\Delta A}{dT}\right)_p = Rl\frac{p_1}{p_2},$$

was sachlich auf dasselbe herauskommt, da sich beim isothermen Vorgang die Volume umgekehrt wie die Drucke verhalten. Aber immerhin handelt es sich um verschiedene Vorgänge. Im ersteren Fall bewirkt die Temperaturänderung Vergrösserung der Drucke im Verhältnis $\frac{T_2}{T_1}$, während die Volume ungeändert bleiben; im letzteren ändert sie die Volume bei unverändert bleibenden Drucken.

Um auch einen Fall zu behandeln, bei dem die Formeln (7) und (8) sich sachlich unterscheiden, soll der Übergang eines Gases, dessen Molekeln in zwei gleiche zerfallen können, aus dem völlig undissoziierten in den völlig dissoziierten Zustand betrachtet werden. Bei konstanter Temperatur ist, wie ich gelegentlich schon ausgerechnet habe[2]), die bei umkehrbarer Ausführung gewinnbare Arbeit

$$\Delta A = RT\left(1 + l\frac{K_c RT p_1}{p_2^2}\right),$$

wobei K_c die aus den räumlichen Konzentrationen gebildete Gleichgewichtskonstante ist. Bekanntlich gilt

$$\frac{\partial l K_c}{\partial T} = -\frac{Q_v}{RT^2}, \qquad \frac{\partial l K_c}{\partial p} = 0.$$

Zunächst soll angenommen werden, dass der isotherme Vorgang bei konstantem Druck verlaufe. Dann ist in der Formel für die Arbeit $\frac{p_1}{p_2^2}$ durch $\frac{1}{p}$ zu ersetzen. Das Anfangsvolum für ein Mol (gerechnet mit dem Molekelgewicht des undissoziierten Gases) ist gegeben durch $pv_1 = RT$, das Endvolum durch $pv_2 = 2RT$. Der Anteil der Arbeit, welcher unter allen Umständen durch Überwindung des äusseren Drucks geleistet werden muss, ist RT.

Um Gleichung (6) anzuwenden, hat man bei verschiedenen Temperaturen dieselbe Volumänderung einzuführen. Der Druck ändert sich dann mit der Temperatur und zwar

---

[1]) Vgl. S. 657, Schluss des vorletzten Absatzes.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 234, Gleichung (22), (1912).

proportional der absoluten Temperatur. Da $\Delta U = -Q_v$, wo Q_v die gewöhnliche Wärmetönung bei konstantem Volum ist, geht Gleichung (6) über in

$$\frac{Td\Delta A}{dT} = -Q_v + \Delta A = RT^2 \frac{\partial l K_c}{\partial T} + \Delta A.$$

Dass dieser Ausdruck richtig ist, sieht man, wenn man den früher angegebenen Wert für die grösste gewinnbare Arbeit nach T differenziert und berücksichtigt, dass

$$\frac{\partial lp}{\partial T} = \frac{\partial p}{p \partial T} = \frac{R}{pv_1} = \frac{1}{T} \text{ ist.}$$

Um Gleichung (7) anzuwenden, hat man den isothermen Vorgang bei verschiedenen Temperaturen unter denselben Drucken durchzuführen. Es ist wieder $\Delta U = -Q_v$. Ferner ist $\Delta pv = RT$, daher

$$\frac{d\Delta pv}{dT} = R.$$

Man erhält daher

$$\frac{d\Delta A}{dT} = R - \frac{Q_v}{T} + \frac{\Delta A}{T} = R + RT \frac{\partial l K_c}{\partial T} + \frac{\Delta A}{T}.$$

Denselben Ausdruck erhält man, wenn man den früher angegebenen Ausdruck für die Arbeit bei konstantem p nach T differenziert.

Da der isotherme Vorgang als isobar vorausgesetzt wurde, ist auch Gleichung (8) anwendbar. Man überzeugt sich leicht von ihrer Richtigkeit, da

$$\frac{d\Delta A'}{dT} = \frac{d\Delta A}{dT} - R \text{ ist.}$$

Man kann aber auch annehmen, dass der isotherme Vorgang bei konstantem Volum verlaufe. Dann ist der Anfangsdruck gegeben durch $p_1 v = RT$, der Enddruck durch $p_2 v = 2RT$; daher ist $p_2 = 2p_1$. Durch Überwindung des äusseren Drucks wird keine Arbeit geleistet. Gleichung (8) ist dann nicht anwendbar, da der isotherme Vorgang nicht isobar ist.

Nach Gleichung (6) erhält man dieselbe Formel wie für den isotherm-isobaren Prozess. Auch die Prüfung der Formel durch Differentiation des Ausdrucks für die Arbeit gestaltet sich wegen

$$\frac{p_1}{p_2^2} = \frac{1}{4p_1}$$

wie früher. Auch die Anwendung der Gleichung (7) ergibt dasselbe wie früher, da wieder $\Delta pv = RT$ ist.

Im ganzen hat man folgende vier Fälle, die sich durch die Art des isothermen Vorgangs und durch die bei der Temperaturänderung zugelassenen Änderungen unterscheiden:

Beim isothermen Vorgang ist konstant	Druck	Druck	Volum	Volum
Bei Temperaturänderung bleiben unverändert	Volume	Drucke	Volume	Drucke
Anzuwenden ist Gleichung	6	7	6	7

Man sieht aus diesem Beispiel besonders deutlich, dass die Helmholtzsche Gleichung (6) auch auf isotherm-isobare Vorgänge, Gleichung (7) auf solche bei konstantem Volum anwendbar ist. Für den Gültigkeitsbereich dieser Gleichungen kommt es nur darauf an, welche Veränderliche bei wechselnder Temperatur unverändert bleiben. Dass im vorliegenden Beispiele je zwei Fälle dieselbe Gleichung für die Temperaturabhängigkeit geben, ist nur eine Folge des idealen Gaszustandes und trifft nicht allgemein zu.

Temperaturkoeffizient der Arbeit bei vollständigen Gleichgewichten.

Es ist schon erwähnt worden, dass die Gleichungen (6) und (7) nicht für vollständige Gleichgewichte gelten[1]). Bei der Verdampfung (grösste gewinnbare Arbeit $p\Delta v$) würde die Helmholtzsche Gleichung geben

$$\frac{d\Delta A}{dT} = \frac{\Delta v dp}{dT} + \frac{p d\Delta v}{dT} = \frac{\Delta}{T}$$

oder

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta}{T\Delta v} - \frac{p d l \Delta v}{dT},$$

was der strenge gültigen Clapeyron-Clausiusschen Gleichung widerspricht. Die richtige Gleichung kann ähnlich wie Gleichung (7) abgeleitet werden.

Die Arbeit soll wieder in der Form $pdv + \Sigma P dx$ vorausgesetzt werden. p und v sollen nur Funktionen von T, die x unabhängige Veränderliche sein. Nun ist

$$dQ = dU + dA = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \Sigma \frac{\partial U}{\partial x} dx + p \frac{\partial v}{\partial T} dT + \Sigma P dx$$

$$dQ = TdS = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T\Sigma \frac{\partial S}{\partial x} dx.$$

Daraus folgt

$$\frac{\partial U}{\partial T} + \frac{p\partial v}{\partial T} = \frac{T\partial S}{\partial T}.$$

Hieraus leitet sich wie früher ein Ausdruck für die Veränderungen Δ ab. Setzt man ihn in die auch für vollständige Gleichgewichte gültige Gleichung (5) ein, so erhält man

$$\frac{d\Delta A}{dT} = p \frac{d\Delta v}{dT} + \frac{Q}{T} = p \frac{d\Delta v}{dT} + \frac{\Delta U + \Delta A}{T}. \qquad (9)$$

Man überzeugt sich leicht, dass diese Gleichung mit der Clapeyron-Clausiusschen im Einklang steht, da $\Delta A = p\Delta v$.

III. Anwendungen des Nernstschen Wärmetheorems.

Das Nernstsche Wärmetheorem verlangt bekanntlich, dass die Molarwärmen und Entropien reiner fester und flüssiger Stoffe beim absoluten Nullpunkt streng additiv sind. Eine Spezialisierung dieser Annahme ist die von Planck, dass die Entropien reiner fester und flüssiger Stoffe beim absoluten Nullpunkt Null sind, woraus das gleiche für die spezifischen Wärmen folgt. Die Richtigkeit dieser letzteren

[1]) Hierauf hat vor kurzem auch Boutaric (Beibl. **43**, 532 [1919]) hingewiesen.

Annahme wird durch die Versuche aus dem Nernstschen Laboratorium sehr wahrscheinlich gemacht. In der Art der Anwendung dieses Theorems auf kondensierte Systeme sind Verschiedenheiten nicht hervorgetreten. Anders ist es dagegen beim Übergang zu gasförmigen Systemen.

Nernst geht von der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung aus, benutzt sie aber nur näherungsweise, indem er für den Dampf den idealen Gaszustand voraussetzt und das Flüssigkeitsvolum vernachlässigt. Indem er ferner die molekulare Verdampfungswärme A als Potenzreihe einführt ($\mathit{A} = \mathit{A}_0 + \alpha_0 T + \beta_0 T^2 + \cdots$) erhält er für den Dampfdruck

$$Rlp = -\frac{\mathit{A}_0}{T} + \alpha_0 lT + \beta_0 T + \frac{\gamma_0 T^2}{2} + \cdots + i.$$

Indem Nernst die Verdampfungswärme als empirische Temperaturfunktion einführt, vermeidet er es, die recht verwickelte theoretische Temperaturfunktion anwenden zu müssen, und erreicht insbesondere den wesentlichen Vorteil, dass er nicht die spezifische Wärme des gesättigten Dampfes und des Kondensats unter dem Druck des gesättigten Dampfes braucht.

Planck[1]) gibt eine von der Nernstschen etwas abweichende Formel. Bezeichnet man die Molarwärmen mit C, versieht man die auf das Kondensat bezüglichen Grössen mit einem $'$, und rechnet man der Einfachheit halber die molaren auf das Kondensat bezüglichen Grössen mit dem Molekelgewicht des Dampfes, so lautet sie

$$Rlp = -\frac{\mathit{A}_0}{T} + C_p lT + \frac{1}{T}\int_0^T C_p' dT - \int_0^T \frac{C_p'}{T} dT + a.$$

Diese Formel enthält die Annahme der idealen Gasgesetze für den Dampf, der Temperaturunabhängigkeit der spezifischen Wärmen der Gase und ausserdem noch eine weitere Vernachlässigung. Diese wird dadurch eingeführt, dass Planck seine Gleichung (150a), S. 188, die für konstanten Druck gilt, auf w-Werte anwendet, welche zu den Drucken des gesättigten Dampfes gehören.

Eine Dampfdruckformel auf Grund des Nernstschen Wärmetheorems, welche keine andere Vernachlässigung enthält als die Annahme des idealen Gaszustandes für den Dampf, scheint noch nicht

[1]) Thermodynamik, 3. Aufl., S. 275, Gleichung (270).

abgeleitet worden zu sein. Die Clapeyron-Clausiussche Gleichung, welche unter der gemachten Annahme

$$\frac{dlp}{dT} = \frac{A}{T(RT - pv')}$$

lautet, eignet sich nicht als Ausgangspunkt, weil nicht bloss A als Temperaturfunktion, sondern auch v' (das Molekelvolum des Kondensats) als Funktion von p und T bekannt sein müsste. Wohl aber ist das Problem auf dem von Planck eingeschlagenen Weg lösbar. Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des Gases, so ist für das Gas (wenn μ wieder die Zahl der Mole)

$$U = \mu\left(\int C_v dT + b\right), \quad S = \mu\left(\int \frac{C_p}{T} dT - Rlp + k\right),$$

daher

$$\Phi = \mu\left(\int \frac{C_p}{T} dT - Rlp + k - \frac{1}{T}\int C_p dT - \frac{b}{T}\right) = \mu\varphi,$$

da

$$\frac{1}{T}\int C_v dT + R = \frac{1}{T}\int C_p dT.$$

Die untere Grenze der Integrale hängt von der Wahl der Konstanten k und b ab.

Wichtig ist nun der Ansatz für das Kondensat. Denn hier muss behufs Anwendung des Nernsttheorems vom absoluten Nullpunkt ausgegangen werden. Da das Kondensat bei allen Temperaturen unter dem Druck seines gesättigten Dampfes stehen soll, ist die Entropie bei 0° unter dem Druck des gesättigten Dampfes S_0' einzuführen. Der Wert der Entropie bei anderen Temperaturen ist dann mit Hilfe der Molekelwärme unter dem Druck des gesättigten Dampfes C' zu berechnen. So ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung ($w' = U' + pv'$)

$$S_0' + \int_0^T \frac{C'}{T} dT - \frac{w'}{T} = \varphi.$$

Die linke Seite bedeutet den Φ-Wert für ein Mol des Kondensats, gerechnet mit dem Molgewicht des Dampfes. Nun ist die Verdampfungswärme

$$A = \int C_p dT + b - w'.$$

Setzt man den hieraus folgenden Wert von b in die Gleichgewichtsbedingung ein, so erhält man nach passendem Umformen

$$Rlp = -\frac{A}{T} + \int \frac{C_p}{T} dT - \int_0^T \frac{C'}{T} dT + (k - S_0'). \qquad (10)$$

$k - S_0'$ ist die nur von der Natur des Stoffes abhängige chemische Konstante. Denn k ist ein Entropiewert im Gaszustand, der zwar von der Wahl der unteren Grenzen in den Integralen abhängt, aber bei Festlegung dieser Grenzen einen bestimmten, nur von der Natur des Stoffes abhängigen Wert hat. S_0' ist bei der Planckschen Spezialisierung des Nernsttheorems Null. Bei der allgemeineren Fassung des Theorems kann es von Null verschieden sein, hat aber für verschiedene Formen desselben Stoffes denselben Wert, da es eine streng additive Eigenschaft ist. Die Unabhängigkeit von der Formart kann auch angenommen werden, wenn man S_0 als vom Druck abhängig betrachtet[1]). Denn die S_0' beziehen sich auf das Kondensat unter dem Druck des gesättigten Dampfes, der beim absoluten Nullpunkt jedenfalls (unabhängig von der Natur der einzelnen Modifikationen) Null ist, und daher auf streng vergleichbare Bedingungen, unter denen das Nernsttheorem anwendbar sein muss.

Die hier gegebene Dampfdruckformel (10) steht mit der Gleichung von Clapeyron-Clausius im Einklang. Aus ihr folgt nämlich

$$\frac{R}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{A}{T^2} - \frac{1}{T} \cdot \frac{dA}{dT} + \frac{C_p}{T} - \frac{C'}{T}$$

oder

$$v \frac{dp}{dT} = \frac{A}{T} - \frac{dA}{dT} + C_p - C'.$$

Nun ist bekanntlich[2])

$$\frac{dA}{dT} = C - C' + (v - v') \frac{dp}{dT}, \tag{11}$$

wo C die Molwärme des gesättigten Dampfes, und, falls der Dampf ein ideales Gas ist,

$$C = C_p - v \frac{dp}{dT}$$ [3]).

Unter letzterer Voraussetzung folgt aus diesen beiden Gleichungen auch noch

$$\frac{dA}{dT} = C_p - C' - v' \frac{dp}{dT}. \tag{12}$$

Durch Einsetzen von Gleichung (12) in den durch Differentiation der Gleichung (10) erhaltenen Ausdruck ergibt sich die Clapeyron-Clausiussche Formel.

Die hier benutzten Hilfssätze lassen sich in folgender Weise ableiten. Setzt man $A = w - w' = \Sigma w$, so ist

$$\frac{dA}{dT} = \Sigma \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT} + p \frac{\partial v}{\partial T} + p \frac{\partial v}{\partial p} \cdot \frac{dp}{dT} + v \frac{dp}{dT} \right].$$

Nun ist allgemein

$$\frac{\partial U}{\partial T} + p \frac{\partial v}{\partial T} = C_p$$

und

$$C = C_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT} + p \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \cdot \frac{dp}{dT} \tag{13}$$

---

[1]) Die Frage der Druckabhängigkeit ist von Gruner, Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 665, 741 (1912), behandelt worden.

[2]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1876, I, 132, Gleichung (11).

[3]) Siehe z. B. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, Berlin 1912, S. 84, Gleichung (9).

woraus Gleichung (11) folgt. Für ideale Gase ist

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

und

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{v}{p},$$

woraus die zweite Hilfsgleichung folgt.

Eine von Gruner[1]) abgeleitete Dampfdruckformel stimmt nicht ohne weiteres mit der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung überein; die Übereinstimmung muss vielmehr erst durch die (nur aus der Planckschen Spezialisierung des Nernsttheorems folgende) Annahme

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$$

hergestellt werden. Ich bin der Ursache dieser Unstimmigkeit nicht nachgegangen, vermute aber, dass sie von der Anwendung der für zwei unabhängige Veränderliche gültigen Formeln auf ein vollständiges Gleichgewicht herrührt.

In Formel (12) kann C' in der Regel ohne erheblichen Fehler durch C'_p ersetzt werden[2]). Ob dies auch bis zu tiefen Temperaturen gilt, lasse ich dahingestellt, halte es aber für wahrscheinlich.

Will man Formeln bekommen, welche Gleichgewichte lediglich aus Wärmemessungen zu berechnen gestatten, so ist es nicht tunlich, in die Gleichung (10) A_0 einzuführen, da der Zusammenhang zwischen A und A_0 nicht ohne Einführung des Volums des Kondensats dargestellt werden kann[3]). Die Einführung von A_0 ist auch für die Anwendung des Nernstschen Theorems nicht nötig. Rechnerisch bietet die Einführung von A_0 den Vorteil, dass der Einfluss der die spezifischen Wärmen enthaltenden Glieder kleiner wird und daher ihre Temperaturabhängigkeit weniger genau bekannt sein muss. Dem steht aber die Fehlerquelle gegenüber, die in der Extrapolation auf A_0 liegt.

Den Unterschied zwischen Gleichung (10) und den Formeln von Nernst und Planck sieht man am einfachsten, wenn man die Wärmegrössen als Potenzreihen einführt. Es sei also

$$A = A_0 + \alpha_0 T + \beta_0 T^2 + \gamma_0 T^3 + \cdots, \quad C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \cdots,$$
$$C' = \alpha' + \beta' T + \gamma' T^2 + \cdots,$$

wobei α' nach der Planckschen Annahme Null ist. Dann geht Glei-

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. **14**, 740, Gleichung (30) (1912).
[2]) Vgl. Winkelmann, Handb. d. Physik, 2. Aufl., III, 645.
[3]) Siehe den Schluss dieses Abschnitts.

chung (10) über in

$$\left.\begin{aligned} Rlp = &-\frac{A_0}{T} + (\alpha - \alpha')\, lT + (\beta - \beta' - \beta_0)\, T \\ &+ (\gamma - \gamma' - 2\gamma_0)\frac{T^2}{2} + \cdots + k - S_0' - \alpha_0. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Um Übereinstimmung mit der Nernstschen Formel herzustellen, muss man setzen $\alpha - \alpha' = \alpha_0$, $\beta - \beta' = 2\beta_0$, $\gamma - \gamma' = 3\gamma_0$ usw., $i = k - S_0' - \alpha_0$. Diese Werte befriedigen auch die Gleichung (11), wenn man $v' = 0$ setzt, und entsprechen daher den Anforderungen der Theorie, solange die erwähnte, von Nernst mit Absicht eingeführte Vernachlässigung zulässig ist.

Die Plancksche Formel gibt, wenn man entsprechend der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme der Gase das Glied $C_p lT$ durch

$$\int C_p \frac{dT}{T}$$

und näherungsweise C_p' durch C' ersetzt,

$$Rlp = -\frac{A_0}{T} + a' + (\alpha - \alpha')\, lT + \left(\beta - \frac{\beta'}{2}\right) T + \left(\gamma - \frac{\gamma'}{3}\right)\frac{T^2}{2} + \cdots + a.$$

Um Übereinstimmung mit Gleichung (10) herzustellen, wäre erforderlich

$$\beta_0 = -\frac{\beta'}{2}, \quad \gamma_0 = -\frac{\gamma'}{3}, \quad \cdots, \quad a + a' = k - S_0' - \alpha_0.$$

Diese Werte stehen mit Gleichung (11) nicht in Übereinstimmung, wenn man $v' = 0$ setzt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass das Glied $v' \frac{dp}{dT}$ die Übereinstimmung herstellen würde. Es scheint also, dass sich in der Planckschen Formel die Vernachlässigungen stärker geltend machen.

Gleichgewichte mit Gasen.

Für die aus den Molenbrüchen gebildete Gleichgewichtskonstante in einem idealen Gas erhält man nach der Planckschen Ableitung, aber unter Einführung der Veränderlichkeit der spezifischen Wärme der Gase

$$\left.\begin{aligned} lK = \Sigma\nu l\varkappa = \frac{\Sigma\nu\varphi}{R} = \frac{1}{R}\Sigma\nu\Big(\int\frac{C_p}{T}dT - Rlp + k \\ - \frac{1}{T}\int C_p dT - \frac{b}{T}\Big) = \frac{1}{R}\Sigma\nu\Big(\int\frac{C_p}{T}dT \\ - Rlp + k\Big) + \frac{Q_p}{RT}\cdot \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

$$Q_p = -\Sigma\nu\Big(\int C_p dT + b\Big)$$

ist die Wärmetönung bei konstantem Druck, die ν die Molenzahlen

in der Reaktionsgleichung (die auf der linken Seite negativ genommen). Nach dem Nernstschen Theorem ist $\Sigma\nu S'_0 = 0$, daher $\Sigma\nu k = \Sigma\nu(k - S'_0)$ durch Dampfdruckmessungen bestimmbar[1]).

Für die aus den räumlichen Konzentrationen c gebildete Gleichgewichtskonstante K_c erhält man wegen

$$\left.\begin{aligned} &\varkappa\Sigma\mu = cv, \quad \frac{v}{\Sigma\mu} = \frac{RT}{p}, \quad \int C_p \frac{dT}{T} = \int C_v \frac{dT}{T} + R\,l\,T, \\ &l K_c = \Sigma\nu\, l c = l K - \Sigma\nu\, l \frac{RT}{p} = \frac{1}{R}\Sigma\nu\left(\int \frac{C_v}{T} dT \right. \\ &\left. - \frac{1}{T}\int C_v dT - R - \frac{b}{T} - R\,l\,R + k\right) = \frac{Q_v}{RT} \\ &+ \frac{1}{R}\Sigma\nu\left(\int \frac{C_v}{T} dT - R - R\,l\,R + k\right). \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Durch Vergleich mit

$$l K_c = -\int \frac{Q_v dT}{R T^2} + J = \frac{\Sigma\nu}{R}\left(-\frac{1}{T}\int C_v dT + \int \frac{C_v}{T} dT - \frac{b}{T}\right)$$

$$+ J = \frac{Q_v}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu \int \frac{C_v}{T} dT + J$$

findet man

$$J = \Sigma\nu i' = \Sigma\nu \frac{(k - R - R\,l\,R)}{R}$$

und wegen $\Sigma\nu S'_0 = 0$

$$i' = \frac{(k - S'_0 - R - R\,l\,R)}{R}. \quad (17)$$

Für die aus den Partialdrucken gebildete Gleichgewichtskonstante K_p findet man leicht, wenn jetzt p Teildrucke, Q_p jedoch Wärmetönung bei konstantem Gesamtdruck bedeutet:

$$l K_p = \frac{Q_p}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu\left(\int \frac{C_p}{T} dT + k\right). \quad (18)$$

Auch hier kann statt k $k - S'_0$ eingesetzt werden.

Der Übergang zum heterogenen System, in welchem einige Stoffe auch als einheitliche feste oder flüssige Stoffe da sind, gestaltet sich dann folgendermassen. Es sollen die Molenzahlen und Teildrucke der in fester oder flüssiger Form vorhandenen Stoffe mit überstrichenen Buchstaben bezeichnet werden. Die $\bar{p}$ sind dann die Teildrucke der

[1]) Vgl. Sackur, Ann. d. Physik IV, **36**, 964 (1911).

gesättigten Dämpfe. Die nicht überstrichenen Buchstaben beziehen sich dann auf Stoffe, die nur in der Gasphase vorhanden sind. Man hat

$$lK_p = \Sigma\nu lp + \Sigma\bar{\nu}l\bar{p} = \frac{Q_p}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma(\nu+\bar{\nu})\left(\int\frac{C_p}{T}dT + k - S_0'\right).$$

Hiervon zieht man nach Gleichung (10) ab

$$\Sigma\bar{\nu}l\bar{p} = -\frac{\Sigma\bar{\nu}\lambda}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\bar{\nu}\left(\int\frac{C_p}{T}dT - \int_u^T\frac{C'}{T}dT + k - S_0'\right).$$

Berücksichtigt man ausserdem, dass die Wärmetönung bei Reaktionen zwischen festen und gasförmigen Stoffen $\bar{Q}_p = Q_p + \Sigma\bar{\nu}\lambda$ ist, so folgt

$$\Sigma\nu lp = \frac{\bar{Q}_p}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu\left(\int\frac{C_p}{T}dT + k - S_0'\right) + \frac{1}{R}\Sigma\bar{\nu}\int\frac{C'}{T}dT. \quad (19)$$

Hier tritt gegenüber Formel (18) der Unterschied auf, dass die S_0' nicht bei der allgemeinen Fassung des Nernstschen Theorems herausfallen, sondern nur, wenn man nach Planck jedes einzelne S_0' gleich Null setzt; denn $\Sigma\nu$ bezieht sich jetzt nicht auf alle an der Reaktion beteiligten Stoffe. Nur wenn alle Stoffe auch in kondensierter Form da sind, was nur beim Umwandlungspunkt möglich ist, fällt S_0' weg, da dann alle ν (die in der Reaktionsgleichung vorkommenden Molenzahlen der nur in der Gasphase enthaltenen Stoffe) Null sind. Trotzdem kann das Gleichgewicht auch nach der allgemeinen Fassung des Nernstschen Theorems lediglich aus Wärme- und Dampfdruckmessungen berechnet werden, da die Dampfdruckmessungen $k - S_0'$ liefern und S_0' in Formel (19) nur in dieser Verbindung vorkommt.

Die Benutzung der Wärmetönungen beim absoluten Nullpunkt bietet bei den hier abgeleiteten Formeln keinen Vorteil. Da

$$Q_x = Q_{0,x} - \Sigma\nu\int_0^T C_x dT$$

erhält man

$$lK = \frac{Q_{0,p}}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu\left(\int\frac{C_p}{T}dT - \frac{1}{T}\int_0^T C_p dT - Rlp + k\right) \quad (20)$$

$$lK_c = \frac{Q_{0,v}}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu\left(\int\frac{C_v}{T}dT - \frac{1}{T}\int_0^T C_v dT\right) + \Sigma\nu\dot{v} \quad (21)$$

$$lK_p = \frac{Q_{0,p}}{RT} + \frac{1}{R}\Sigma\nu\left(\int\frac{C_p}{T}dT - \frac{1}{T}\int_0^T C_p dT + k\right). \quad (22)$$

Eine Formel für heterogene Systeme, welche $\overline{Q}_{0,p}$ enthält, stelle ich nicht auf, weil hier wieder die aus der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme entspringenden Schwierigkeiten auftreten. Es ist zwar möglich, eine Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme aufzustellen, welche nur Wärmegrössen enthält, und zwar durch Integration der bekannten[1]) Gleichung

$$\frac{dA}{dT} = C - C' + \frac{A}{T},$$

welche sich beispielsweise aus Gleichung (11) und der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung ergibt. Man erhält

$$\frac{A}{T} = \frac{A_0}{T_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{C' - C}{T}\, dT. \tag{23}$$

Diese Gleichung ist aber für $T_0 = 0$ kaum verwendbar.

Zusammenfassung.

1. Die van't Hoffsche, auf der bekannten Gleichung des osmotischen Drucks fussende Reaktionsisotherme für verdünnte Lösungen setzt bei ihrer Ableitung voraus, dass bei wechselnder Konzentration der Gesamtdruck sich derart ändert, dass der Teildruck des Lösungsmittels immer derselbe bleibt. Sie bezieht sich daher streng genommen nicht auf konstantes Volum. Als für konstantes Volum gültig erscheint diese Reaktionsisotherme auf Grund ihrer kinetischen Ableitung, welche aber nur als eine Näherungsbetrachtung gelten kann. Die von Planck streng abgeleitete, auf der Annahme der Additivität der Volume und inneren Energien verdünnter Lösungen und ihrer stetigen Überführbarkeit in den idealen Gaszustand beruhende Reaktionsisotherme ist von der van't Hoffschen verschieden und führt demgemäss zu einem anderen Gesetz für den osmotischen Druck, welches überdies mit den Beobachtungen besser stimmt als das van't Hoffsche. Sie ist daher vom theoretischen Standpunkt aus vorzuziehen; ihre praktische Anwendbarkeit wird allerdings dadurch eingeschränkt, dass sie die Molenbrüche enthält und diese bei assoziierten Lösungsmitteln (z. B. Wasser) nicht korrekt angegeben werden können.

2. Die Helmholtzsche Gleichung

$$T\left(\frac{d\Delta A}{dT}\right)_v = \Delta U + \Delta A$$

gilt nicht bloss bei konstantem Volum, sondern immer dann, wenn derselbe, im übrigen beliebige isotherme Vorgang bei verschiedenen

[1]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1876, I, 132, Gleichung (12).

Temperaturen derart ausgeführt wird, dass die Änderungen des Volums genau dieselben bleiben. Wird derselbe isotherme Vorgang bei verschiedenen Temperaturen derart ausgeführt, dass die Änderungen des Drucks genau dieselben bleiben, so gilt

$$\left(\frac{d\Delta A}{dT}\right)_p = \frac{d\Delta pv}{dT} + \frac{\Delta U + \Delta A}{T}.$$

Für vollständige Gleichgewichte sind diese Formeln nicht anwendbar. Es gilt dann

$$\frac{d\Delta A}{dT} = p\frac{d\Delta v}{dT} + \frac{\Delta U + \Delta A}{T}.$$

3. Es wird auf Grund des Nernstschen Theorems eine Dampfdruckformel abgeleitet, welche keine andere Vernachlässigung enthält als die, dass der Dampf als ideales Gas vorausgesetzt wird. Auf Grund dieser Formel werden Gleichungen für die Gleichgewichtskonstanten bei Gasreaktionen aufgestellt. Nebenbei werden Formeln für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur abgeleitet.

Wien, I. chemisches Laboratorium der Universität.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefaßt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit solche Änderungen zu vermeiden, die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 6 M. pro Druckbogen.

Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (6 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt. Sie müssen von der Versicherung des Autors begleitet sein, daß sie nicht in englischer, französischer oder italienischer Sprache veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 40 M. berechnet.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Maßgabe der größern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an die **Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig,** Markgrafenstraße 4—6 zu senden.

Gesucht

gegen Kasse sämtliche Jahrgänge dieses Blattes

Zuschriften unter Chiffre GVP. an die Geschäftsstelle dieses Blattes erbeten.

Im Neudruck soeben erschienen:

Kapillarchemie

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

Von

Dr. Herbert Freundlich

Privatdozent an der Universität Leipzig (jetzt Professor an der Techn. Hochschule in Braunschweig)

Mit 75 Abbildungen im Text

Gebunden M. 46.—

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.